



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.

# Untersuchung zur Chemie des Deacon-Prozesses in Salzschnmelzen

Von der Fakultät für Chemie und Physik  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg  
genehmigte

## DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

von Dipl.-Chem. Ing. Pavel Tokmakov  
geboren am 21. Juni 1984 in Cherepovets (Russland)

Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Voigt, Freiberg  
Prof. Dr. Gero Frisch, Freiberg

Tag der Verleihung: 9. Mai 2018

## Danksagung

Ganz herzlich möchte ich mich für das Entstehen und Interesse am Gelingen dieser Arbeit bei Prof. Dr. Wolfgang Voigt sowie unseren Industriepartnern, Dr. Ströfer, Prof. Dr. Mackenroth und Dr. Leschinski (BASF SE, Ludwigshafen) für die finanzielle Unterstützung bedanken.

Ebenso danke ich der ganzen Arbeitsgruppe “AG Salz- & Mineralchemie” des Institutes für Anorganische Chemie für das angenehme Klima. Bei Dr. Horst Schmidt bedanke ich mich für die sprachliche Unterstützung und für das Interesse an meiner Arbeit. Frau DI R. Moßig danke ich für die Hilfe bei den DTA-, PXRD- und Raman-Messungen.

Herzlicher Dank geht an meine Familie für den Glauben an mich und speziell an meine Ehegattin Svetlana, meinen Sohn Aleksandr und meine Eltern - für die notwendige Zustimmung und an meinen Bruder Kirill - für den Beistand.

Pavel Tokmakov

## Symbolverzeichnis

$\ominus$	-	Standardzustand
$\emptyset$	mm	Durchmesser
$\alpha, \beta, \gamma$	-	polymorphe Kristallmodifikationen
$\alpha_{\text{Cu}_2\text{OCl}_2}$	%	Zersetzungsgrad des $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ , entspricht der Sauerstofffreisetzung
$\alpha_{\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}}$	%	Zersetzungsgrad des $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ , entspricht der Sauerstofffreisetzung
$\alpha_{\text{CuCl}_2}$	%	Zersetzungsgrad des $\text{CuCl}_2$ , entspricht der Chlorfreisetzung: $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuCl} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$
$\Delta$	-	Veränderung
$\Delta_f H_t^\ominus$	J/mol	Standard-Bildungsenthalpie
$\Delta_f G_t^\ominus$	J/mol	Standard-Bildungs-Gibbsenergie
$\Delta_{\text{Fp.}} H^\ominus$	J/mol	Standard-Schmelzwärme
$\Delta G^{\text{ex}}$	J/mol	Exzess-Gibbsenergie
$\Delta G^{\text{id}}$	J/mol	ideale Mischungsgibbsenergie $R \cdot T \cdot \sum_i (X_i \cdot \ln X_i)$
$\Delta G^{\text{m}}$	J/mol	Mischungsgibbsenergie $\Delta G^{\text{m}} = \Delta G^{\text{ex}} + \Delta G^{\text{id}}$
$\Delta H^{\text{ex}}$	J/mol	Exzess-Enthalpie
$\Delta_r H_t^\ominus$	J/mol	Standard-Reaktions-Enthalpie
$\Delta_r G_t^\ominus$	J/mol	Standard-Reaktions-Gibbsenergie
$\Delta_r S_t^\ominus$	J/mol/K	Standard-Reaktionsentropie
$\Delta S^{\text{ex}}$	J/mol/K	Exzess-Entropie
$\Delta_{\text{trans.}} H^\ominus$	J/mol	Standard-Enthalpie der polymorphen Umwandlung
$\eta$	$\text{mN} \cdot \text{s}/\text{m}^2$	dynamische Viskosität
$\eta_0$	$\text{mN} \cdot \text{s}/\text{m}^2$	Materialkonstante (Viskosität)
$\rho$	kg/L	Dichte
$\sigma$	$\text{mN}/\text{m}^2$	Oberflächenspannung
$v_{\text{Cl}_2}$	mol/Zeit	Geschwindigkeit der $\text{Cl}_2$ -Bildung
$v_{\text{Ox.}}$	mol/Zeit	Oxidationsgeschwindigkeit
$v_r$	mol/Zeit	Reaktionsgeschwindigkeit
A	-	präexponentieller Faktor in Arrhenius-Gleichung
Ac	-	azentrischer Faktor in Tsonopoulos-Virialgleichung
$A^{\text{H}}$	J/mol	Wechselwirkungsparameter entspricht Enthalpie
Alk-Cl	-	Alkalimetallchlorid
a(Salz)	mol/mol	Aktivität des Salzes
$B(B_0, B_1)$	-	2. Virialkoeffizient
$B^{\text{S}}$	J/mol/K	Wechselwirkungsparameter entspricht Entropie
c(Gas)	mol %	Gaskonzentration $p(\text{Gas})/P$
$\text{Cl}_2\text{R}$	$\text{gCl}_2/\text{h}/\text{L}_{\text{Schmelze}}$	Chlorerzeugungsrate
CPS	counts/s	P-XRD-Intensität
$C_{\text{p,T}}^\ominus$	J/mol/K	molare Standard-Wärmekapazität
D	$\text{cm}^2/\text{s}$	Diffusionskoeffizient
DTG	-	Differentialthermogravimetrie
e	-	eulersche Zahl 2.71828...
z.B. 2E-3	-	Zehnerpotenzen $2 \cdot 10^{-3}$
$E_{\text{A}}$	J/mol	Aktivierungsenergie
EMK	-	elektromotorische Kraft
eut.	-	Eutektikum
exp()	-	natürliche Exponentialfunktion
f()	-	Funktion

F	cm <sup>2</sup>	Reaktionsoberfläche (Flüssigkeit - Gas)
F <sub>Abs.</sub>	-	äquivalente Absorptionsfläche (Spektroskopie)
f(Gas)	bar	Fugazität
F <sub>g,m,k</sub>	-	Quarzglas-Fritte: groß, mittel, klein (Tab. A(T).36, S. 163)
F <sub>p.</sub>	°C	Schmelztemperatur
F <sub>V</sub>	cm <sup>2</sup> /mL <sub>Fritte</sub>	Verhältnis der Fläche zum Volumen der Fritte
(g)	-	gasförmige Substanz
g <sup>ex</sup>	-	Punkt, auf den eine Exzess-Gibbsenergie bezogen wird
Gl.	-	Gleichung
GS	L/mol	Verhältnis Gasvolumen/Stoffmenge
H	mm	Höhe
Hal	-	Halogenid
i,j	-	Index des Salzes
k	-	Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion
K <sub>r,t</sub>	-	Gleichgewichtskonstante
Kat.	-	katalytisch/Katalysator
(l)	-	geschmolzene Substanz
L	J/mol	$f(A^H + B^S \cdot T)$ - Exzess-Gibbsenergie
Lg.	mm	Länge
ln	-	natürlicher Logarithmus
log <sub>10</sub>	-	dekadischer Logarithmus
M	g/mol	molare Masse
Me	-	Metallkation
mi	-	Grad eines Polynoms
n	mol	Stoffmenge
$\dot{n}$	mol/Zeit	Stoffmengenfluss
NIR	-	Nahinfrarotspektroskopie
P	bar	Systemdruck
P <sub>c</sub>	bar	kritischer Druck
p <sub>i</sub>	-	Ladung des Kations/Anions
p(Gas)	bar	Partialdruck
p*(Gas)	bar	Gleichgewichtspartialdruck
pr	-	Parameter einer Funktion
P-XRD	-	Pulver-Röntgendiffraktometrie
R	J/mol/K	universelle Gaskonstante (8.3145 J/mol/K)
Re <sub>1,2,3</sub>	-	Reaktor № 1...3 (Tab. A(T).36, S. 163)
Rk.	-	Reaktion
(s)	-	feste Substanz
[Salz]	mol/mol	Konzentration in Schmelze
Salz <sub>i</sub> (Salz <sub>j</sub> )	-	feste Lösung Salz <sub>j</sub> in Salz <sub>i</sub>
(s-l)	-	feste oder geschmolzene Substanz
(ss)	-	feste Lösung (solid solution)
S <sub>t</sub> <sup>°</sup>	J/mol/K	Standard-Entropie
t	°C	Temperatur
T	K	Temperatur
T <sub>c</sub>	K	kritische Temperatur
t/d	-	metrische Tonne/Tag - Leistung
t <sub>eut.</sub>	°C	Temperatur des Eutektikums
t <sub>Fp.</sub>	°C	Schmelztemperatur
TG/DTA	-	Thermogravimetrie/Differenz-Thermoanalyse
T <sub>r</sub>	K	reduzierte Temperatur in Tsonopoulos-Virialgleichung

---

$t_{\text{tot.}}$	min	Totzeit
UV/VIS	-	Elektronenabsorptionsspektroskopie
$\dot{V}$	L <sub>25°C</sub> /h	Gasstrom
V	mL	Volumen
V <sub>abs.</sub>	mL	absolutes Innenvolumen
V <sub>c</sub>	mL/mol	kritisches Volumen
V <sub>m</sub>	L <sub>25°C</sub> /mol	molares Volumen
X <sub>i</sub>	mol/mol	Molenbruch
Y <sub>i</sub>	mol/mol	Äquivalentbruch
z	-	Kompressibilitätsfaktor in Tsonopoulos-Virialgleichung
Z	mol/mol	Summe von Äquivalentbrüchen $\Sigma Y$ der Komponenten aus einer Gruppe

## Inhaltsverzeichnis

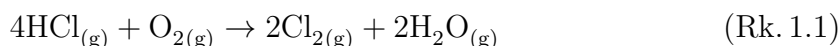
1	Einleitung	7
2	Theoretische Grundlagen zum Deacon-Prozess in Salzschnelzen	9
2.1	Thermochemie des Deacon-Prozesses . . . . .	9
2.1.1	Oxidation von HCl mit $O_2$ ohne Katalysator . . . . .	9
2.1.2	Oxidation von HCl mit $O_2$ in Gegenwart von $CuCl_2$ -haltigen Katalysatoren . . . . .	10
2.2	Kinetik der Teilreaktionen in kupferchlorid-haltigen Salzschnelzen . . .	13
2.2.1	Zersetzung des $CuCl_2$ . . . . .	14
2.2.2	Oxidation von $CuCl$ . . . . .	15
2.2.3	Reaktion zwischen $CuO$ -haltiger Schnelze und Chlorwasserstoff	17
3	Thermodynamische Modellierung der Mischungen aus $LiCl$ , $NaCl$ , $KCl$ , $CuCl$ und $CuCl_2$	19
3.1	Thermodynamische Daten der reinen Stoffe . . . . .	20
3.2	Mischungsmodelle . . . . .	22
3.3	Vorgehensweise bei der Optimierung . . . . .	25
3.4	System $LiCl$ - $NaCl$ - $KCl$ . . . . .	25
3.5	System $LiCl$ - $CuCl$ . . . . .	26
3.6	System $NaCl$ - $CuCl$ . . . . .	28
3.7	System $KCl$ - $CuCl$ . . . . .	29
3.8	System $LiCl$ - $CuCl_2$ . . . . .	30
3.9	System $NaCl$ - $CuCl_2$ . . . . .	33
3.10	System $KCl$ - $CuCl_2$ . . . . .	34
3.11	System $CuCl$ - $CuCl_2$ . . . . .	35
3.12	Ternäre Systeme . . . . .	39
4	Untersuchungen zur $CuO$ -Löslichkeit und der Stabilität von Oxidchloriden des Kupfers	46
4.1	Präparation von $Cu_2OCl_2$ und $K_4Cu_4OCl_{10}$ . . . . .	46
4.2	Untersuchungen zur $CuO$ -Löslichkeit . . . . .	47
4.2.1	Thermodynamische Reaktionsdaten . . . . .	47
4.2.2	Auswertung der Literatur . . . . .	48
4.2.3	$O_2$ -Titration kupferchlorid-haltiger Schnelze . . . . .	49
4.2.4	Hochtemperatur-Filtration und $CuO$ -Analyse . . . . .	53
4.2.5	Thermischer Zerfall von $Cu_2OCl_2$ . . . . .	55
4.2.6	Thermischer Zerfall von $K_4Cu_4OCl_{10}$ . . . . .	57
4.3	Thermodynamische Modellierung $CuO$ -haltiger Systeme . . . . .	59
4.3.1	$Cu_2OCl_2$ . . . . .	59

4.3.2	$K_4Cu_4OCl_{10}$ . . . . .	60
4.3.3	CuO-Löslichkeit . . . . .	62
4.3.4	Salzschmelzenmodell mit oxidhaltigen Systemen . . . . .	63
4.4	Thermochemie des Deacon-Prozesses mit Modell-Daten . . . . .	69
5	Experimentelle Untersuchungen zur katalytischen Oxidation von HCl in Salzschmelzen . . . . .	72
5.1	Versuchsprogramm . . . . .	72
5.2	Allgemeine Vorgehensweise . . . . .	72
5.2.1	Versuchsapparatur . . . . .	72
5.2.2	Vorbereitung der Salzmischungen . . . . .	74
5.2.3	Bestimmung der Gaszusammensetzung und Umsatzberechnungen . . . . .	75
5.2.4	Bestimmung der Schmelzenzusammensetzung . . . . .	77
5.2.5	Charakteristik der Reaktoreinsätze Spirale und Fritte . . . . .	77
5.3	Versuche mit Salzmischungen auf der Basis von Kupferchlorid . . . . .	81
5.3.1	Stationäre Strömungsverhältnisse . . . . .	81
5.3.2	Instationäre Bedingungen . . . . .	95
6	Vorschläge zur Technologie . . . . .	106
7	Zusammenfassung . . . . .	112
	Literaturverzeichnis . . . . .	115
	Anhang . . . . .	124
A.1	Thermodynamische Standard-Daten . . . . .	124
A.2	Thermodynamische Daten für das Modell $LiCl-NaCl-KCl-CuCl-CuCl_2-CuO-H_2O-HCl-O_2-Cl_2$ . . . . .	126
A.3	Charakteristika der kupferoxidhaltigen Verbindungen . . . . .	133
A.3.1	P-XRD- und Raman-Aufnahmen der synthetischen Oxidchloriden . . . . .	133
A.3.2	$O_2$ -Titration kupferchlorid-haltiger Schmelze . . . . .	134
A.3.3	Thermischer Zerfall von $Cu_2OCl_2$ und $K_4Cu_4OCl_{10}$ . . . . .	137
A.3.4	Phasendiagramm $KCl-CuCl_2-CuO$ . . . . .	138
A.4	Katalytische Oxidation von HCl in Salzschmelzen . . . . .	138
A.5	Physikalische Eigenschaften von (Alk-Cl)- $CuCl-CuCl_2$ Salzschmelzen . . . . .	156
A.6	Chemikalien . . . . .	161
A.7	Geräte, Anlagen . . . . .	162
A.8	Methode zur titrimetrischen Bestimmung von $Cu^+$ , $Cu^{+2}$ und CuO . . . . .	164
A.9	Berechnete Chlor- und Sauerstoffpartialdrücke für (Alk-Cl)- $CuCl-CuCl_2$ -Schmelzen . . . . .	164
A.10	Berechnete Aktivitäten der geschmolzenen Kupferchloride in (Alk-Cl)- $CuCl-CuCl_2$ -Schmelzen . . . . .	171

# Kapitel 1

## Einleitung

HCl fällt in großen Mengen als Nebenprodukt in Chlorierungsreaktionen in den organischen Synthesen von z.B. TDI und MDI<sup>1</sup> an. Die Rekuperation von Chlor in diesen Prozessen wäre wünschenswert, indem der anfallende Chlorwasserstoff mit Sauerstoff nach Reaktion Rk. 1.1 umgesetzt wird.



Reaktion Rk. 1.1 verläuft exotherm, sodass die Gleichgewichtslage für die Chlorbildung sich mit steigender Temperatur verschlechtert. Andererseits ist die Reaktion kinetisch gehemmt, sodass Temperaturen von 350...500 °C selbst in Anwesenheit von Katalysatoren erforderlich sind.

Das erste Katalysatorsystem geht auf Deacon [Dea72, Dea75] zurück, der mit festen Katalysatoren auf Basis von  $\text{CuCl}_2$  oder  $\text{CuSO}_4$  bei 400...450 °C arbeitete. Eine Anlage mit festem  $\text{CuCl}_2$  wurde nach diesem Prinzip betrieben [QD63].

Wegen schneller Alterung des Katalysators und Materialproblemen beim Arbeiten mit aggressiven Salzmischungen bei gleichzeitiger Anwesenheit von HCl,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wurde nach Alternativen gesucht [JM11]. Einerseits versuchte und versucht man mit Übergangsmetalloxiden wie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [IK89, Ito88],  $\text{CuO}$  [PMBT94] oder Manganoxiden [Wel70] auf unterschiedlichen Trägern zu arbeiten. Alle diese Katalysatoren haben auf Grund der Bildung flüchtiger Metallhalogenide eine sehr begrenzte Lebensdauer.

Eine andere Richtung schlug die Fa M.W. Kellogg mit dem Katalysator-System  $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  ein [Obl69]. Auch dieses Verfahren konnte sich nicht im großen Stil durchsetzen.

Schließlich wurde in letzter Zeit mit  $\text{RuO}_2$  scheinbar ein in dem Deacon-Prozess stabiler Katalysator gefunden, der bereits bei Temperaturen von 320...380 °C arbeitet [Mon11]. Allerdings ist  $\text{RuO}_2$  ein sehr hochpreisiges System und über den Einsatz in technischen Anlagen liegen noch keine Langzeiterfahrungen vor.

Kurz nach dem II. Weltkrieg wurde der Deacon-Prozess mit einer  $\text{KCl-FeCl}_3$  Schmelze bei 450 °C erfolgreich betrieben [Rul46]. Die Pilotanlage in Oppau (Ludwigshafen) war für eine Leistung von 1 bis 25 t( $\text{Cl}_2$ )/d mit einer relativen Chlorerzeugungsrate von 13 g $\text{Cl}_2$ /h/L<sub>Schmelze</sub> ausgelegt. Ohne Überhitzung des Katalysators sowie durch die Begünstigung des Wärmeaustausches behielt der geschmolzene Katalysator im Vergleich zu dem SLP-Konzept<sup>2</sup> einen großen Vorteil. Ein weiterer Vorteil war die durch den Dephlegmator realisierte Rückführung des abgedampften Salzes.

<sup>1</sup>TDI, MDI - toluol-2,4-diisocyanat, diphenylmethan-4,4'-diisocyanat

<sup>2</sup>SLP - "supported liquid-phase"



In dieser Arbeit sollte aufbauend auf eine gründlichere Kenntnis der Salzschnmelzen-systeme (Phasendiagramme/thermodynamische Aktivitäten) der klassische  $\text{CuCl}/\text{CuCl}_2$ -Katalysator auf seine Einsetzbarkeit bei möglichst niedrigen Temperaturen in geschmol-zener Form untersucht werden. Als technisch verwertbar wurde eine Chlorproduktion  $\text{Cl}_2\text{R}$  von ca.  $300 \text{ g}_{\text{Cl}_2}/\text{h}/\text{L}_{\text{Schmelze}}$  angesetzt. Um diese Raten bei möglichst niedrigen Temperaturen zu realisieren, muss das Untersuchungsprogramm so angelegt werden, dass die jeweils limitierenden Faktoren im Mechanismus des Prozesses erkannt werden können. Darüber hinaus sollte geprüft werden, inwieweit andere in Salzschnmelzen gelöste Metallhalogenide ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{LaCl}_3$ ) zu niedrigeren Reaktionstempera-turen führen können.

## Kapitel 2

### Theoretische Grundlagen zum Deacon-Prozess in Salzschmelzen

#### 2.1 Thermochemie des Deacon-Prozesses

##### 2.1.1 Oxidation von HCl mit O<sub>2</sub> ohne Katalysator

Ohne Katalysator verläuft die Reaktion zur Chlorbildung selbst bei hohen Temperaturen mit geringer Geschwindigkeit und entsprechend ungünstigem Gleichgewichtszustand. So reagieren z.B. bei 600 °C und 1 bar Systemdruck im Laufe einer Stunde nur 2 mol % HCl und O<sub>2</sub> in ihrem kinetisch günstigen Verhältnis<sup>1</sup>.

Die Thermodynamik der Reaktion Rk. 1.1 wurde früher von mehreren Autoren untersucht [Lew06, Kor31a, AK52, All62]. In den Rechnungen dieser Arbeit wurden die evaluierten thermodynamischen Daten der beteiligten Gase aus dem Referenzhandbuch [BKK77] verwendet (Tab. 2.1).

Tabelle 2.1: Thermodynamische Daten für Reaktion  $4\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  im Temperaturintervall von 25 bis 500 °C bei P = 1 bar [BKK77]

t, °C	$\Delta_r H_t^\circ$ , kJ/mol	$\Delta_r G_t^\circ$ , kJ/mol	$\log_{10} K_{r,t}$
25	-114.4	-75.98	13.31
100	-115.1	-66.22	9.270
150	-115.5	-59.64	7.362
200	-115.9	-53.02	5.853
250	-116.1	-46.37	4.629
300	-116.4	-39.69	3.617
350	-116.6	-32.98	2.765
400	-116.9	-26.26	2.038
450	-117.1	-19.53	1.410
500	-117.3	-12.78	0.863

Datenbasis in Tabelle A(T).1, S. 125

Entsprechend der Reaktionsenthalpie und der stark negativen Reaktionsentropie (z.B.  $\Delta_r S_{400^\circ\text{C}}^\circ = -135 \text{ J/mol/K}$ ) sollte die volumenverkleinernde Reaktion für eine günstige Gleichgewichtslage bei möglichst niedrigen Temperaturen und erhöhten Systemdrücken durchgeführt werden.

<sup>1</sup>berechnet mit Daten von [NU88]

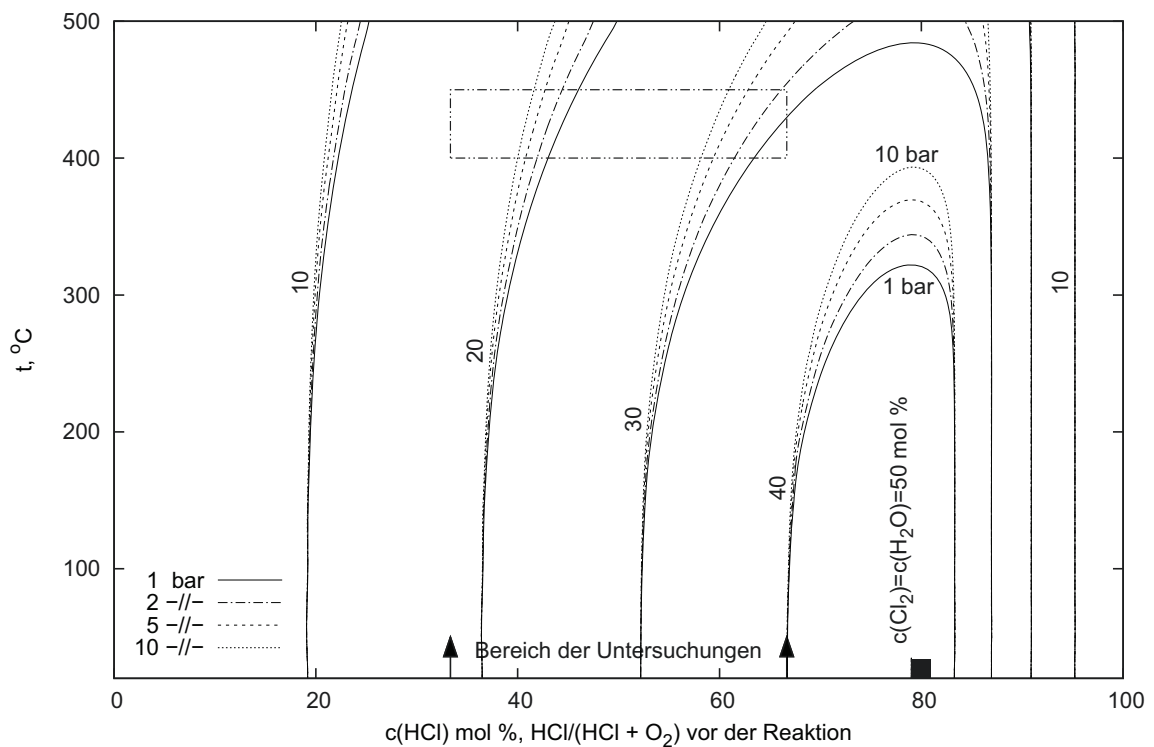


Abbildung 2.1: Berechnete Isolinien der Chlor- und Wasserkonzentrationen für das Gleichgewicht im System  $\text{HCl-H}_2\text{O-O}_2\text{-Cl}_2$  (entspr. Rk. 1.1 in der Gasphase) bei verschiedenen Temperaturen und Systemdrücken (errechnet aus Reinstoffdaten von [BKK77] Tab. A(T).1, S. 125)

□ - Mischungs- und Temperaturbereich für Untersuchungen in dieser Arbeit, ■ - stöchiometrisches Verhältnis  $\text{HCl/O}_2 = 4:1$

In Abbildung 2.1 sind die berechneten prozentualen Anteile an Chlor und Wasserdampf als Isolinien bei Temperaturen von 20 bis 500 °C und Systemdrücken  $P$  von 1, 2, 5 und 10 bar in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der “ $\text{HCl+O}_2$ ”-Ausgangsmischung dargestellt. Die Anteile an  $\text{HCl}$  und  $\text{O}_2$  nach Einstellung des Gleichgewichts können durch Molanteile an  $\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  entsprechend der Reaktion Rk. 1.1 bestimmt werden.

Die Stoffumsetzung erreicht das Extremum, wenn die Ausgangsstoffe in ihrem stöchiometrischen Verhältnis  $\text{HCl/O}_2 = 4:1$  vorliegen (Abb. 2.1, ■). In diesem Falle sind die Molanteile der Reaktionsprodukte Chlor und Wasser in der Gasphase bei tiefen Temperaturen mit 50 % maximal. Wie später noch deutlich wird, ist man aus kinetischen Gründen gezwungen, bei großem  $\text{O}_2$ -Überschuss und demzufolge geringen  $\text{HCl}$ -Konzentrationen im Ausgangsgemisch zu arbeiten. Der Mischungsbereich für die Untersuchungen dieser Arbeit ist auf der Abszisse angedeutet und bei Temperaturen zwischen 400...450 °C und  $P = 1$  bar ergeben sich die im Rechteck (Abb. 2.1, □) liegenden maximalen  $\text{Cl}_2$ -Konzentrationen von 15 bis 30 mol %.

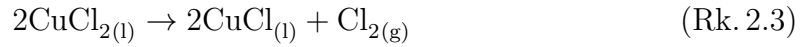
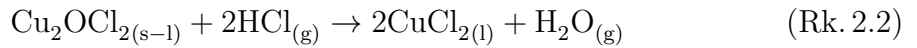
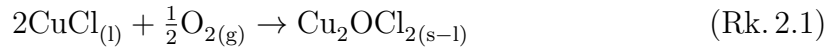
### 2.1.2 Oxidation von $\text{HCl}$ mit $\text{O}_2$ in Gegenwart von $\text{CuCl}_2$ -haltigen Katalysatoren

Im Allgemeinen geht man davon aus, dass Rk. 1.1 in drei Schritten mit der Bildung von drei Kupferverbindungen im gelösten oder festen Zustand verläuft. Für die Einzelre-

aktionen werden bisher prinzipiell drei Mechanismen diskutiert [Gor47, All62, Ken75, NW99, FG52c, AC71].

Der meist zitierte 3-Stufenmechanismus a) verläuft über die Bildung des Zwischenproduktes  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  [Gor47, All62]. Hiernach wird  $\text{CuCl}$  mit Sauerstoff in ein Oxidchlorid mit Kupfer im zweiwertigen Zustand überführt. Dies kann im festen Zustand direkt nachgewiesen werden, in der Schmelze ist dies ungewiss. Oxidchlorid reagiert mit  $\text{HCl}$  zu Wasser und  $\text{CuCl}_2$ . Letzteres setzt dann Chlor frei und stellt den Ausgangszustand von  $\text{CuCl}$  wieder her.

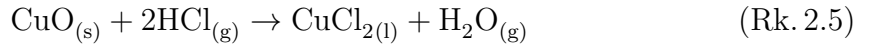
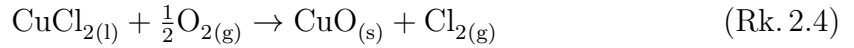
a) [Gor47, All62]



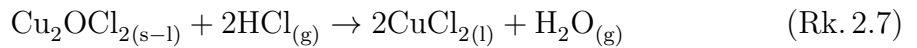
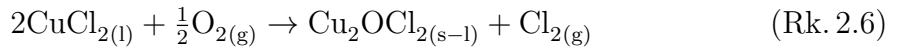
In der Literatur werden noch andere Oxidchloride des Kupfers beschrieben. Bekannt ist zum Beispiel  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  [BB72], das bisher nicht in Betracht gezogen wurde.

Im Mechanismus b) geht man von einem direkten Austausch des Chlors im  $\text{CuCl}_2$  gegen Sauerstoff unter Bildung von  $\text{CuO}$  [Ken75, All62] oder  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  [NW99, FG52c, All62, AC71] aus. Kupfer bleibt dabei im Oxidationszustand +2 [Ken75, All62, NW99, FG52c, AC71] und es tritt kein  $\text{CuCl}$  als Zwischenverbindung auf.

b) [Ken75, All62]

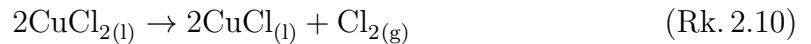
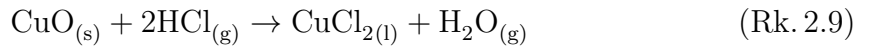


oder [NW99, FG52c, All62, AC71]



Mechanismus c) entspricht dem Reaktionsweg a) mit wechselnder Oxidationsstufe, nur dass anstelle des Oxidchlorids Kupfer(II)-oxid als Phase auftritt [All62].

c) [All62]



In Tabelle 2.2 sind die thermodynamischen Daten für die Einzelreaktionen mit festen Kupferchloriden und in Tabelle 2.3 die Reaktionen mit geschmolzenen Kupferchloriden zusammengestellt.

Tabelle 2.2: Thermochemie der Reaktionsschritte des Deacon-Prozesses mit Kupferoxid- und Kupferchlorid-Verbindungen im festen Zustand (P = 1 bar) [BKK77, BG11, MC98, Par08]

Rk. №	Reaktion	$\Delta_r H_t^\ominus$ , kJ/mol		$\Delta_r S_t^\ominus$ , J/mol/K		$\log_{10} K_{r,t}$	
		300°C	500°C	300°C	500°C	300°C	500°C
2.11	$2\text{CuCl}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CuO}_{(s)} + \text{CuCl}_{2(s)}$	-101	-106	-130	-138	2.43	-0.0480
2.12	$2\text{CuCl}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{OCl}_{2(s)}$	-112	-118	-126	-136	3.59	0.854
2.13	$\text{CuCl}_{2(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CuO}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)}$	59.3	56.7	48.9	45.1	-2.85	-1.48
2.14	$2\text{CuCl}_{2(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{OCl}_{2(s)} + \text{Cl}_{2(g)}$	48.4	44.8	52.4	46.9	-1.68	-0.576
2.15	$\text{CuO}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CuCl}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-117	-115	-116	-113	4.66	1.91
2.16	$\text{Cu}_2\text{OCl}_{2(s)} + 2\text{HCl}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CuCl}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-107	-103	-119	-114	3.49	1.01
2.17	$2\text{CuCl}_{2(s)} \rightleftharpoons 2\text{CuCl}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)}$	160	162	179	183	-5.27	-1.43

Datenbasis in Tabelle A(T).1, S. 125

Tabelle 2.3: Thermochemie der Reaktionsschritte des Deacon-Prozesses mit Kupferoxid-Verbindungen im festen und Kupferchlorid-Verbindungen im geschmolzenen Zustand (P = 1 bar) [BKK77, BG11, MC98, Par08]

Rk. №	Reaktion	$\Delta_r H_t^\ominus$ , kJ/mol		$\Delta_r S_t^\ominus$ , J/mol/K		$\log_{10} K_{r,t}$	
		300°C	500°C	300°C	500°C	300°C	500°C
2.18	$2\text{CuCl}_{(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CuO}_{(s)} + \text{CuCl}_{2(l)}$	-117	-116	-157	-156	2.46	-0.298
2.19	$2\text{CuCl}_{(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{OCl}_{2(s)}$	-138	-141	-164	-169	4.02	0.713
2.20	$\text{CuCl}_{2(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CuO}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)}$	49.0	43.5	38.4	30.1	-2.47	-1.37
2.21	$2\text{CuCl}_{2(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{OCl}_{2(s)} + \text{Cl}_{2(g)}$	27.9	18.3	31.2	16.8	-0.913	-0.358
2.22	$\text{CuO}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CuCl}_{2(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-107	-102	-105	-97.6	4.27	1.80
2.23	$\text{Cu}_2\text{OCl}_{2(s)} + 2\text{HCl}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CuCl}_{2(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-86.1	-76.9	-98.2	-84.4	2.72	0.790
2.24	$2\text{CuCl}_{2(l)} \rightleftharpoons 2\text{CuCl}_{(l)} + \text{Cl}_{2(g)}$	166	160	195	186	-4.93	-1.07

Datenbasis in Tabelle A(T).1, S. 125

Die thermodynamische Gleichgewichtslage für die Reaktionswege mit festen und geschmolzenen Kupferchloriden unterscheiden sich bei 500 °C wenig. Bei 300 °C sind die  $\log_{10}K_r$ -Werte für die  $\text{CuCl}_2$ -Zersetzung im geschmolzenen Zustand (als eine Lösung) erwartungsgemäß größer.

Für die Teilreaktionen kann man aus den Werten allgemein feststellen:

1. es tritt keine extreme Gleichgewichtslage auf und damit kann jede Teilreaktion theoretisch ablaufen
2. die  $\text{CuCl}$ -Oxidation in Gegenwart von  $\text{O}_2$  und die Reaktion der oxidhaltigen Komponenten mit  $\text{HCl}$  sind stark exotherm
3. die Bildung des  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  während der  $\text{CuCl}$ -Oxidation ist günstiger als die Bildung des Kupfermonoxides  $\text{CuO}$
4. Substitutionsreaktionen mit  $\text{O}_2$  und  $\text{CuCl}_2$ -Zersetzung sind endotherm und stellen im gegebenen Temperaturintervall ein thermodynamisches Limit für den Gesamtumsatz dar.

Die stark positive Reaktions-Enthalpie und die ungünstige Gleichgewichtslage der Zersetzungseaktionen Rk. 2.17 und Rk. 2.24 wurde durch die große Differenz zwischen den Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_t^\circ$  für  $\text{CuCl}$  und  $\text{CuCl}_2$  im festen und flüssigen Zustand (Tab. A(T).1, S. 125) verursacht.

In der Schmelzenumgebung stellen die Aktivitäten der Kupferchloride einen zusätzlichen Faktor in der Vollständigkeit des Reaktionsablaufs dar. Für optimale Umsätze müssen das Aktivitätsverhältnis  $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+}$  zur  $\text{CuCl}_2$ -Zersetzung und die  $\text{CuCl}$ -Aktivität zur Oxidationsfähigkeit der Schmelze in einem ausgewogenen Verhältnis stehen. Daher müssen die Reaktionen in Tabelle 2.3 für die verwendeten Schmelzen- und Gaszusammensetzungen für die Simulation des Reaktionsverlaufs auf thermodynamischer Grundlage unbedingt unter Einbeziehung der thermodynamischen Aktivitäten der Lösungskomponenten betrachtet werden. Eine besondere Rolle können dabei auch die  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{O}_2$ -Fugazitäten spielen, wodurch Hydroxid- und Oxidspezies als Feststoff oder gelöst in der Schmelze gebildet werden können.

Die Kupferchloride und Kupferoxidchloride wurden bisher in der Literatur als Zwischenverbindungen der Einzelreaktionen thermodynamisch nur im festen Zustand betrachtet, wobei für den flüssigen Zustand, zumindest für  $\text{CuCl}_2$ -haltige Mischungen, so gut wie keine thermodynamischen Daten verfügbar sind. Fontana und Ruthven [FG52a, FG48, RK68a, RK68b] haben in einer Reihe von Arbeiten versucht Gleichgewichtsmodelle für  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{CuCl}$  in Alkalichloridschnelzen abzuleiten, um ihre Ergebnisse zur  $\text{HCl}$ -Oxidation zu interpretieren, jedoch sind die Annahmen zur Existenz von  $\text{Cu-Cl}$ -Spezies recht willkürlich und die Mischungsthermodynamik der Alkalichlorid-Kupferchlorid-Mischungen nicht konsistent behandelt.

## 2.2 Kinetik der Teilreaktionen in kupferchlorid-haltigen Salzschnelzen

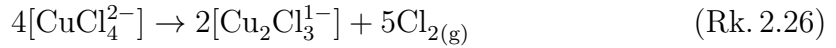
Der Deacon-Prozess in kupferchlorid-haltigen Systemen wird in Literatur kinetisch mit drei Teilschritten betrachtet:

1. Bildung und Desorption des Chlors bei der Zersetzung von  $\text{CuCl}_2$
2. Absorption des Sauerstoffes in die Salzschnelze und  $\text{CuCl}$ -Oxidation
3. Reaktion zwischen  $\text{HCl}$  und gelöstem/festem Kupferoxid

Durch eine Wahl der geeigneten Randbedingungen für limitierende Schritte des Deacon-Prozesses wurde versucht kinetische Aussagen zu der Bruttogeschwindigkeit zu erhalten.

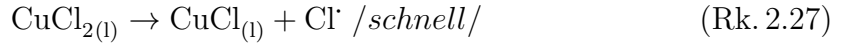
### 2.2.1 Zersetzung des $\text{CuCl}_2$

Der Mechanismus der Dissoziationsreaktion wurde aufgrund der strukturellen Vorstellungen von  $\text{CuCl}_2$ -haltigen Salzschnmelzen in [VBB81a, Tim83] mit Hilfe der Reaktionen Rk. 2.25 und Rk. 2.26 beschrieben.



Die Struktur von festem Kupfer(II)-chlorid besteht aus Ketten mit kantenverknüpften, planaren  $\text{CuCl}_4$ -Einheiten. Die Ketten sind dann so angeordnet, dass für  $\text{Cu}^{+2}$  eine verzerrte oktaedrische Koordination resultiert [BH93]. In der Schmelze hängt der Polymerisationsgrad sowohl des  $\text{CuCl}_2$  als auch des  $\text{CuCl}$  stark vom Alkalichloridanteil ab. Festgestellt wurde, dass das Kupferkation beim Schmelzen seine Koordinationszahl von 6 auf 4 ändert [VBB81b]. Außerdem erfolgt eine Elektronenübertragung unter Bildung von  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Cl}_2$ . Weitere Dissoziation passiert in der Schmelze unter Bildung polymerer Kettenstrukturen von  $\text{Cu}^+$  ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^{1-}$ ), wobei es zur weiteren Freisetzung von  $\text{Cl}_2$  kommt.

Rein formal werden für die  $\text{CuCl}_2$ -Zersetzung zwei Elementarreaktionen angenommen [SGSM78, FG48]: Bildung vom atomaren  $\text{Cl}^\cdot$  (Rk. 2.27) und die etwas schnellere Dimerisierung zu  $\text{Cl}_{2(g)}$  (Rk. 2.28). Beide Reaktionsschritte verlaufen schnell.



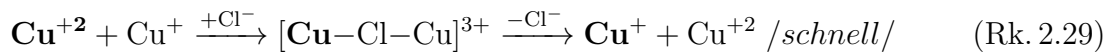
In Reaktoren mit starker Rückvermischung, in denen der Chlordruck über der Schmelze dem Zersetzungsdruck von  $\text{CuCl}_2$  entspricht, wird die Geschwindigkeit der  $\text{Cl}_2$ -Bildung von der  $\text{CuCl}_2$ -Konzentration linear abhängig sein (Gl. 2.1 und Gl. 2.2) [FG48].

$$v_{\text{Cl}_2} = k_{\text{Cl}_2} \cdot F \cdot [\text{CuCl}_{2(l)}] \quad (\text{Gl. 2.1})$$

$$k_{\text{Cl}_2} = 2.1 \cdot 10^6 \cdot \exp(-1.7 \cdot 10^5 / R/T) \quad (\text{Gl. 2.2})$$

So betrug zum Beispiel in den Versuchen von [FG48] die Bruttogeschwindigkeit der  $\text{CuCl}_2$ -Zersetzung in einer  $\text{CuCl}$ - $\text{CuCl}_2$ -Schmelze bei 450 °C  $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}(\text{Cl}_2)/\text{cm}^2/\text{s}$ , wobei die Rückabsorption um 50 mal langsamer war.

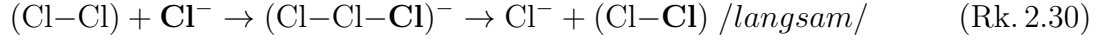
Unter statischen Bedingungen wird die Chlordesorption zugleich auch eine Funktion des molekularen  $\text{Cl}_2$ -Transportes aus der Schmelze [Tim84], da der Ladungstransfer von  $\text{Cu}^{+2}$  [Tim78] (Rk. 2.29) offensichtlich ohne kinetische Beschränkungen verläuft ( $D_{\text{Cu}^{+2}, 400 \dots 550^\circ\text{C}} = 5.9 \cdot 10^{-4} \dots 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ )<sup>2</sup>.




---

<sup>2</sup>z.B. in KCl-Schmelze  $D_{\text{Cu}^+, 815^\circ\text{C}} = 2.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  [DJ72]

Der  $\text{Cl}_2$ -Transport in der kupferchlorid-haltigen Schmelze verläuft dagegen nach dem etwas langsameren Grotthuß-Mechanismus (Rk. 2.30). Der Koeffizient solcher reaktiven Diffusion nimmt in einer  $\text{LiCl-KCl-CuCl}$ -Schmelze nach [Tim84] mit steigendem  $\text{CuCl}$ -Gehalt linear zu: zum Beispiel bei 5 mol %  $\text{CuCl}$   $D_{\text{Cl}_2,400^\circ\text{C}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  und bei 50 mol %  $\text{CuCl}$   $D_{\text{Cl}_2,400^\circ\text{C}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ .



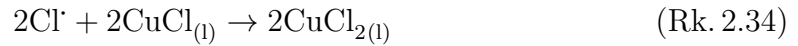
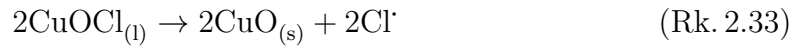
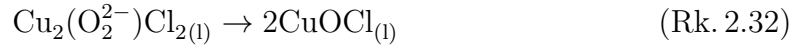
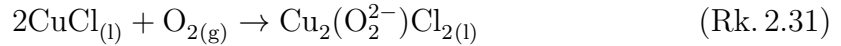
Bei Reaktoren mit nicht ausreichender Reaktionsoberfläche (z.B. im Labormaßstab -Reaktor mit Tauchrohr), in denen die Chlorfreisetzung durch die Diffusionsprozesse limitiert wird, hängt die resultierende Geschwindigkeit des Zersetzungsprozesses von der Differenz zwischen dem Zersetzungsdruck von  $\text{CuCl}_2$  und dem aktuellen Chlorpartialdruck linear nach Gleichung Gl. 2.3 ab [FG48].

$$v_{\text{Cl}_2} \sim [\text{p}^*(\text{Cl}_2) - \text{p}(\text{Cl}_2)] \quad (\text{Gl. 2.3})$$

### 2.2.2 Oxidation von $\text{CuCl}$

Die Kinetik der  $\text{CuCl}$ -Oxidation wurde bisher in geschmolzenen Salzmischungen mit  $\text{ZnCl}_2$  (Gl. 2.4),  $\text{CuCl}_2$  (Gl. 2.5),  $\text{KCl-CuCl}_2$  (Gl. 2.5) und  $\text{KCl-CuCl}_2\text{-LaCl}_3$  (Gl. 2.5) in Reaktoren mit starker Rückvermischung untersucht [SGSM78, RK67, FG52b].

Nach [SGSM78] verläuft die  $\text{CuCl}$ -Oxidation über eine Peroxid-Zwischenverbindung  $\text{Cu}_2(\text{O}_2^{2-})\text{Cl}_{2(l)}$  mit nachfolgender Umwandlung zu  $\text{CuOCl}_{(l)}$ , festem Kupferoxid und geschmolzenem Kupfer(II)-chlorid:



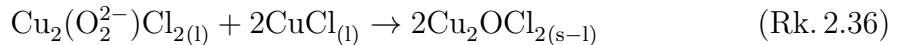
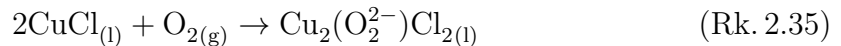
Die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_{\text{Ox.}}$  hängt in diesem Falle linear von dem  $\text{CuCl}$ -Gehalt ab und ist für das  $\text{CuCl-(CuCl}_2\text{)-ZnCl}_2$ -System charakteristisch:

$$v_{\text{Ox.}} = k \cdot F \cdot [\text{CuCl}] \cdot \text{p}(\text{O}_2)^{1/2} \quad [\text{SGSM78}] \quad (\text{Gl. 2.4})$$

In anderen Systemen wie  $\text{KCl-CuCl-CuCl}_2$  und  $\text{KCl-CuCl-CuCl}_2\text{-LaCl}_3$  wurde die Geschwindigkeitsgleichung nach Gl. 2.5 gefunden [RK67]:

$$v_{\text{Ox.}} = k \cdot F \cdot [\text{CuCl}]^2 \cdot \text{p}(\text{O}_2) \quad [\text{RK67}] \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Die Teilreaktionen nach [RK67] wurden wie folgt formuliert:



Die  $\text{CuCl}$ -Oxidation kann mit verschiedenen Promotoren/Aktivatoren beeinflusst werden.  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  [RK67, FG52b],  $\text{LaCl}_3$  [RK67] und  $\text{ZnCl}_2$  [SGSM78] erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich. Andere Salze wie  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{HgCl}_2$  haben auf den  $\text{CuCl}$ -Oxidationsprozess keine erkennbare Wirkung [FG52b].



Tabelle 2.4: Einfluss der KCl- und LaCl<sub>3</sub>-Konzentration auf die CuCl<sub>(l)</sub>-Oxidationsgeschwindigkeit in (KCl)-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelzen nach [RK67] ( $v_{\text{Ox.}} = k \cdot F \cdot [\text{CuCl}]^2 \cdot p(\text{O}_2)$ ,  $k = A \cdot \exp(-E_A/R/T)$ ,  $t = 350 \dots 500 \text{ }^\circ\text{C}$ )

KCl, mol %	CuCl, mol %	CuCl <sub>2</sub> , mol %	LaCl <sub>3</sub> , mol %	$k_{450^\circ\text{C}} \cdot 10^7$ , mol(O <sub>2</sub> )/cm <sup>2</sup> /s/atm	E <sub>A</sub> , kJ/mol	A · 10 <sup>5</sup>
0	88	12	0	1.3	53.1	87
20	77	3	0	6.3	43.9	94
30	55	15	0	10	30.1	15
40	48	12	0	16	15.5	2
50	30	20	0	35	2.1	0.5
28	36	31	5.2	18	23.0	8
27	42	22	9.0	32	24.3	18
26	30	32	12.2	55	25.1	36
26	30	29	15.0	77	25.1	50

Der Einfluss von KCl und LaCl<sub>3</sub> auf die CuCl-Oxidation wurde am Beispiel der experimentellen Daten von [RK67] etwas näher betrachtet. Anhand der von [RK67] zwischen 350 und 500 °C verfügbaren E<sub>A</sub> und A wurden die Geschwindigkeitskonstanten bei 450 °C nach der Umrechnung mit Gl. 2.5 für verschiedene KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-LaCl<sub>3</sub>-Mischungen ermittelt (Tabelle 2.4).

Die Geschwindigkeitskonstante der Oxidation in Tabelle 2.4 nimmt mit steigenden KCl- und LaCl<sub>3</sub>-Gehalten zu. Die Zugabe von LaCl<sub>3</sub> fördert den Frequenzfaktor offensichtlich durch Überwindung der sterischen Hinderungen [RK67]. Andererseits wirkt KCl negativ auf die Aktivierungsenergie durch die Zerstörung der mit Chloridionen-überbrückten Kupferkompleketten. Dabei wird der Arrhenius-Faktor infolge der reduzierten CuCl-Oberflächenkonzentration auch negativ beeinflusst. So zum Beispiel wird reine CuCl-Schmelze bei 450 °C,  $p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$  und  $F = 100 \text{ cm}^2$  theoretisch nur mit 0.8 mL(O<sub>2</sub>)/min reagieren. KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze (45-18-37 mol %) hätte unter diesen Bedingungen 15 mL(O<sub>2</sub>)/min aufgenommen; KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-LaCl<sub>3</sub>-Schmelze (45-15-30-11 mol %) - 240 mL(O<sub>2</sub>)/min (berechnet mit den Daten von [RK67]).

Die CuCl-Oxidation kann auch unter bestimmten Bedingungen durch die während der Reaktion gebildeten Oxidverbindungen positiv beeinflusst werden [FG52b]. Zum Beispiel nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit in KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelzen (KCl 30 mol %) bei 400 °C schon ab 1...2 mol % CuO/ΣCu deutlich zu (Abb. 2.2). Die Reaktionsgeschwindigkeitsänderung ist für den Bereich, in dem das Löslichkeitsprodukt von CuO nicht überschritten wurde, sehr gering (bis ca. 1 mol % CuO/ΣCu, Abb. 2.2). Im Bereich der vermutlich mit Oxidverbindungen gesättigten Lösungen (> 1 mol % CuO/ΣCu) steigt die Geschwindigkeit zum Oxidgehalt proportional an. Bei der CuO-Konzentration von  $\approx 2 \text{ mol \% CuO}/\Sigma\text{Cu}$  kann die Oxidationsgeschwindigkeit schon nahezu verdoppelt werden, wobei mit zunehmendem CuCl<sub>2</sub>-Gehalt diese Abhängigkeit für das System weniger charakteristisch wird [FG52b].

Das Entstehen eines Knicks in der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom CuO-Systemanteil [FG52b] könnte nach Ansicht des Verfassers mit der durch feine Partikel von ungelöstem CuO vergrößerte Reaktionsfläche erklärt werden. Andererseits kann dies mit einer der folgenden zwei Hypothesen erklärt werden:

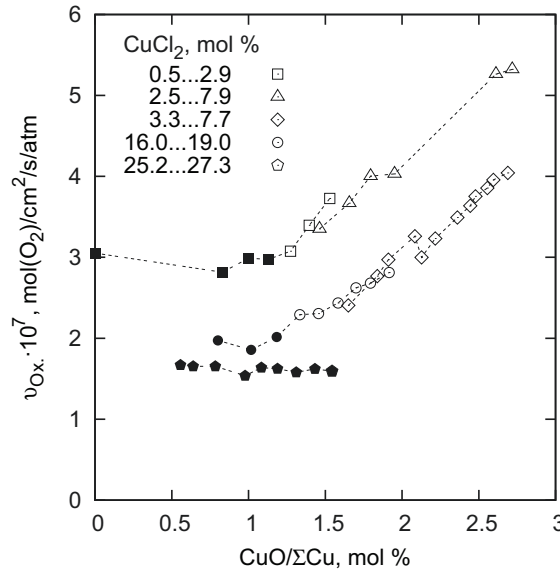


Abbildung 2.2: Absolute Geschwindigkeit von der CuCl-Oxidation in KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze (KCl 30 mol %) bei 400 °C nach [FG52b]

△, □, ◇ und ○ - nicht homogene Schmelze (optisch beobachtet); ■, ◆ und ● - homogene Schmelze

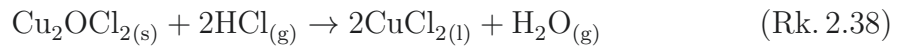
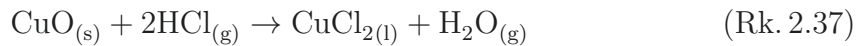
1. das ungelöste Oxid kann die Oberflächenenergie an der Gas/Schmelze-Grenze verändern [BS64], dadurch wird die physikalische Sauerstoffabsorption erleichtert
2. die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme kann durch die CuO-Abscheidungs-geschwindigkeit begrenzt werden. In Anwesenheit von festen CuO-Verbindungen würde die O<sub>2</sub>-Aufnahme kinetisch erleichtert, da die Hemmung der Keimbildungs-barriere bereits überwunden ist.

Ein anderer Faktor für die Intensivierung der Sauerstoffaufnahme ist eine gleichzeitige Begasung der Schmelze mit O<sub>2</sub> und HCl [KK84b]. Ein solches Verfahren zeigte nahezu eine Verdoppelung der Oxidationsgeschwindigkeit.

Eine Abschätzung der Diffusionseigenschaften der am Oxidationsprozess beteiligten Komponenten ist wegen des Datenmangels<sup>3</sup> nicht möglich.

### 2.2.3 Reaktion zwischen CuO-haltiger Schmelze und Chlorwasserstoff

Die Reaktion des Chlorwasserstoffs mit den CuO-haltigen Schmelzen Rk. 2.37 (Rk. 2.38) wurde nur wenig untersucht und hat folgende Charakteristika:



1. schnelle Reaktion, die den Deacon-Prozess auch bei Chlorwasserstoffmangel nicht verzögert ([Ken78], 450 °C) und ist bis über zwei Potenzen schneller als die Sauerstoffabsorption [KK84a]
2. die Reaktion wird im Falle einer geringen CuO-Konzentration von der Geschwindigkeit der HCl-Diffusion abhängig sein<sup>4</sup>

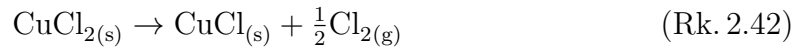
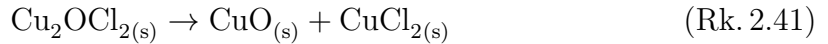
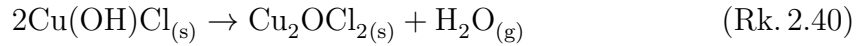
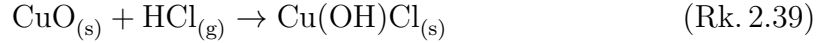
<sup>3</sup>[JB82]:  $D_{\text{O}_2, 500 \dots 1000^\circ\text{C}} = 0.2 \cdot 10^{-5} \dots 0.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  in Oxid-, Sulfat- und Nitrat-Schmelzen

<sup>4</sup>in NaCl-KCl-Schmelze [JB82]:  $D_{\text{O}^{2-}, 700^\circ\text{C}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{\text{HCl}, 500 \dots 700^\circ\text{C}} = 24 \cdot 10^{-5} \dots 10 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

3. in Reaktoren mit starker Rückvermischung ist die Reaktion von zweiter Reaktionsordnung in Bezug auf HCl (Gl. 2.6, [KK84a, KK84b]).

$$v_r \sim p(\text{HCl})^2 \quad (\text{Gl. 2.6})$$

In den Arbeiten [AM11, HB95] wird durch die Reaktion zwischen CuO und HCl an Stelle des Kupfer(II)-chlorids die Bildung von Cu(OH)Cl hervorgehoben und nachfolgender Mechanismus formuliert:



Die Rolle der hydroxidischen Spezies für die Kinetik der Reaktion mit HCl in Salzschnmelzen lässt sich jedoch aus den Literaturdaten nicht abschätzen.

\*\*\*

Die Chlorerzeugungsraten bei der Verwendung von CuCl<sub>2</sub>-haltigen Katalysatoren im festen Zustand ergeben bei Temperaturen zwischen 350 und 450 °C 20 bis 90 g<sub>Cl<sub>2</sub></sub>/h/L<sub>Kat</sub>. [EW65, Dea72, PVC84]. Der direkte Vergleich mit CuCl<sub>2</sub>-haltigen Schnmelzen ist wegen der unbekannten Reaktionsfläche der verwendeten Feststoffe nicht möglich.

Dennoch würde für einen Blasensäulenreaktor mit  $F = 0.05 \dots 0.2 \text{ m}^2/\text{L}_{\text{Schnmelze}}$  Fläche mit einer gebräuchlichen KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schnmelze (30-20-50 mol %) bei 450 °C ohne LaCl<sub>3</sub> und unter der Begasung mit einem HCl/O<sub>2</sub>-Molverhältnis von 1:1 aus den Angaben von [RK67] unter der Annahme, dass die CuCl-Oxidation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, die Chlorerzeugungsraten von 15...60 g<sub>Cl<sub>2</sub></sub>/h/L<sub>Schnmelze</sub> resultieren. Für die zum Ziel gesetzte Chlorerzeugungsraten von 300 g<sub>Cl<sub>2</sub></sub>/h/L<sub>Schnmelze</sub> würde man eine Schnmelzenoberfläche von 1 m<sup>2</sup>/L<sub>Schnmelze</sub> benötigen. Technisch sollte dies mit einem Einsatz-Reaktor nicht schwierig zu realisieren sein. Diese Limitierung berücksichtigt jedoch nicht die eventuelle beschleunigende Wirkung der Anwesenheit von HCl, das direkt in den Oxidationsmechanismus eingreifen sollte.

## Kapitel 3

### Thermodynamische Modellierung der Mischungen aus LiCl, NaCl, KCl, CuCl und CuCl<sub>2</sub>

Eine korrekte thermodynamische Systembeschreibung wäre eine wesentliche Voraussetzung für das Verständnis der in der Schmelze ablaufenden Prozesse. Anhand des thermodynamischen Modells können der experimentelle Aufwand für die Wahl optimaler Reaktionsbedingungen reduziert und einige Systemeigenschaften vorausgesagt werden.

Folgende Eigenschaften sind in dieser Arbeit von besonderem Interesse: Chlor- drücke über den kupferchloridhaltigen Salzschnmelzen, Phasenübergangstemperaturen (fest-flüssig), Aktivitäten der im Katalyseprozess teilnehmenden Komponenten sowie Stabilität der kupferoxid- und kupferhydroxidhaltigen Verbindungen.

Die kupferchloridhaltigen Systeme sind bis jetzt nicht ausreichend studiert und nur wenige thermodynamische Daten sind publiziert. Deshalb wurden alle binären sowie auch einige ternäre Mischungen im System LiCl-NaCl-KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> mittels bekannter Phasendiagramme mit ausgewählten Mischungsmodellen parametrisiert.

Das thermodynamische Modell setzt sich zusammen aus:

1. thermodynamischen Daten reiner Stoffe
2. der Lösungsthermodynamik (ideale und reale Lösungen)
3. Code zum Berechnen der Systemgleichgewichte; Minimieren totaler Gibbs-Energie unter Berücksichtigung der Gibbsschen-Phasenregel und der Massenbilanz.

Die totale Gibbsenergie wird aus der Summe Gl. 3.1 (Gl. 3.2) berechnet:

$$\Sigma G = \Sigma \Delta_f G_t^{\ominus} \text{ reine Stoffe} + \Sigma G_{\text{Lösungen}} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

$$G_{\text{Lösung}} = \Sigma \Delta_f G_t^{\ominus} \text{ gelöste Stoffe} + \Delta G_{\text{Lösung}}^m \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Alle reinen Phasen (außer Gase) wurden in dem Modell mit druckunabhängigen Temperaturfunktionen der Gibbsenergie  $\Delta_f G_t^{\ominus}$  beschrieben.

Unter der Gibbsenergie der Lösungen (Gl. 3.2) sind thermodynamische Beschreibungen der jeweiligen Mischungsformalismen in der Gasphase, in der Schmelze und in festen Lösungen gemeint. Jeder Formalismus bezieht sich auf die innere Struktur der Mischungsphase und relevante Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Komponenten.

Das Minimieren der totalen Gibbs-Energie wurde mithilfe von kommerziellen Computerprogrammen ChemSage<sup>®</sup> und ChemApp<sup>®</sup> [EH90, EHP97] realisiert.

### 3.1 Thermodynamische Daten der reinen Stoffe

#### Gasphase

Für die Gase H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>, HCl<sub>(g)</sub>, O<sub>2(g)</sub>, Cl<sub>2(g)</sub>, Ar<sub>(g)</sub>, LiCl<sub>(g)</sub>, NaCl<sub>(g)</sub>, KCl<sub>(g)</sub>, CuCl<sub>(g)</sub>, CuCl<sub>2(g)</sub> sowie für die gasförmigen Oligomeren wurden die Temperaturkoeffizienten der molaren Wärmekapazität,  $\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\circ$  und  $S_{25^\circ\text{C}}^\circ$  von [BKK77, BG11] übernommen (Tab. A(T).1, S. 125 und A(T).2, S. 127).

#### LiCl, NaCl, KCl, Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O

Die Daten für LiCl<sub>(s,l)</sub>, NaCl<sub>(s,l)</sub>, KCl<sub>(s,l)</sub> sowie für Li<sub>2</sub>O<sub>(s,l)</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>(s,l)</sub>, K<sub>2</sub>O<sub>(s,l)</sub> wurden von [CP01, BKK77] übernommen (Tab. A(T).3, S. 128).

#### CuCl, CuCl<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, CuO

CuCl<sub>(s)</sub> hat im Temperaturintervall zwischen 25 und 423 °C bei normalem Druck zwei Modifikationen  $\alpha$  und  $\beta$  (Zinkblende  $\xrightarrow{407^\circ\text{C}}$  Wurtzit [RP68]). Die Temperaturfunktion der Wärmekapazität für CuCl<sub>(s,l)</sub> wurde aus [Pan84] entnommen, Standardbildungsenthalpie und Entropie - aus [BG11]. Diese Daten erwiesen sich bei der Optimierung der binären Phasendiagramme mit den Alkalimetallchloriden und CuCl<sub>2</sub> als geeignet.

CuCl<sub>2(s)</sub> hat im Intervall von Raum- bis Schmelztemperatur bei normalem Druck ebenfalls zwei Modifikationen  $\alpha \rightarrow \beta$  (monoklin  $\xrightarrow{402^\circ\text{C}}$  kubisch [BG11]). In anderen Literaturquellen wurde darauf hingewiesen, dass noch ein weiterer thermischer Effekt im Zweiphasenbereich des CuCl-CuCl<sub>2</sub> Diagramms (Schmelze + CuCl<sub>2</sub>) bei ungefähr 475 °C auftritt. Dieser könnte einer polymorphen Umwandlung  $\beta \rightarrow \gamma$  entsprechen (s. Tab. 3.1). Jedoch wurde die Natur dieser Umwandlung bis jetzt nicht studiert.

Tabelle 3.1: Temperaturen polymorpher Umwandlungen von CuCl<sub>2</sub> nach [Fer81, Pan84, SM85, VS70, sTHØ78, Sør78, Zur95b]

Autor	Methode	t, °C	
		$\alpha \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \gamma$
[Fer81, Pan84]	DSC	402	–
[SM85]	DTA, RFA	370	488
[VS70]	DTA, RFA	407	486
[sTHØ78]	DTA	(386, 348)	478
[Sør78]	DTA	375	472
[Zur95b]	DTA	385, 405	–

Die Daten für die Schmelztemperatur von Kupfer(II)-chlorid schwanken: [KK66] 596 °C, [VS70] 598 °C, [Wea76] 620 °C, [FG52a] 622 °C, [Fer81] 627 °C, [MS83] 628 °C, [BF27] 630 °C, [SH70] 630 °C und [Pan84] 630 °C. Bei der mehrfachen Optimierung von thermodynamischen Parametern (vor allem  $\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\circ$ ,  $S_{25^\circ\text{C}}^\circ$  und Wärmekapazität für CuCl<sub>2(l)</sub>) des Salzschnmelzenmodells für die binären Systeme mit CuCl<sub>2</sub> und für das ternäre System KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> wurde  $t_{\text{Fp.}} = 628$  °C als der wahrscheinlichste

Schmelzpunkt von CuCl<sub>2</sub> ausgewählt. Diese Temperatur stimmt mit der höchsten gemessenen Schmelztemperatur überein, die von [MS83] in einer Hochdruckzelle ermittelt wurde.

Für Cu<sub>2</sub>O<sub>(s,l)</sub>, CuO<sub>(s,l)</sub> sowie für CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub> wurden die Daten von [BG11, PDP09] verwendet (Tab. A(T).4, S. 129).

### Cu(OH)Cl, Cu(OH)<sub>2</sub>

Da man die Bildung der Hydroxidverbindungen in der Schmelze während der Reaktion zwischen CuO und HCl nicht ausschließen kann, sind Kenntnisse über die Thermochemie der Hydroxidverbindungen im festen [SL72, AM11] und gelösten Zustand für das Modell des Deacon-Prozesses notwendig.

Bekannt sind nur zwei Hydroxidchloride des Kupfers: Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl<sub>(s)</sub> mit drei polymorphen Modifikationen<sup>1</sup> und Cu(OH)Cl<sub>(s)</sub>. Als Zwischenverbindung in Salzschmelze kann aber nur Cu(OH)Cl auftreten [MMTB99].

Die Dehydratationsdaten von Cu(OH)Cl ( $\Delta_r H_{272^\circ\text{C}}^\circ = 33.8 \text{ kJ/mol}$  [RS69a, RS69b, RS69c]) wurden für die Ermittlung der Näherungswerte für die Bildungsenthalpie bei 272 °C verwendet. Die Wärmekapazität wurde aus der stöchiometrischen Summe von Cu(OH)<sub>2</sub> und CuCl<sub>2</sub> (Tab. A(T).4, S. 129) zusammengesetzt. Die Standard-Entropie sowie der genauere Wert der Bildungsenthalpie bei 25 °C wurden an die DTA/TG-Dehydratationsdaten von [RS69b]<sup>2</sup> angepasst. Die entsprechenden Modell-Optimierungsergebnisse (unterstrichene Werte) und die zusammengesetzte Wärmekapazität sind untenstehend und in Tabelle A(T).4, S. 129 zusammengestellt.

$$\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{Cu(OH)Cl}_{(s)}) = \underline{-348.787} \text{ kJ/mol}; \quad S_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{Cu(OH)Cl}_{(s)}) = \underline{99.32} \text{ J/mol/K}$$

$$C_{p,T}^\circ(\text{Cu(OH)Cl}_{(s)}) = 87.34 + 8.627 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.331 \cdot 10^6 / T^2 \text{ J/mol/K}$$

Thermodynamische Daten für das gelöste Cu(OH)Cl und dessen Wechselwirkungen mit (Li, Na, K)-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelzen sind nicht bekannt und konnten so im Modell nicht berücksichtigt werden.

Die Daten für Cu(OH)<sub>2(s)</sub> sind von [BG11] übernommen (Tab. A(T).4, S. 129).

### Doppelsalze K<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>, KCuCl<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CuCl<sub>3</sub>

Die Bildungsenthalpie für die Zwischenverbindung K<sub>2</sub>CuCl<sub>3(s)</sub> wurde aus [Brö13] übernommen (Tab. 3.2). Die Wärmekapazität von K<sub>2</sub>CuCl<sub>3(s)</sub> setzt sich aus der Summe der Wärmekapazitäten der einfachen Chloride in stöchiometrischem Verhältnis zusammen. Durch die Parameteroptimierung bei der Beschreibung des Phasendiagramms KCl-CuCl wurden die Standard-Entropie und das konstante Glied der Wärmekapazitätsfunktion verfeinert:

$$\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{K}_2\text{CuCl}_{3(s)}) = -1017.73 \text{ kJ/mol}; \quad S_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{K}_2\text{CuCl}_{3(s)}) = \underline{246.80} \text{ J/mol/K}$$

$$C_{p,T}^\circ(\text{K}_2\text{CuCl}_{3(s)}) = \underline{122.38} + 8.925 \cdot 10^{-2} \cdot T + 9.893 \cdot 10^5 / T^2 \text{ J/mol/K}$$

<sup>1</sup>Botallackit, Paratacamit und Atacamit [RS69a, SL72]

<sup>2</sup>Temperaturintervall der Dehydratation unter Luftatmosphäre mit Extremum bei 272 °C liegt zwischen 230 und 280 °C [RS69b]

Tabelle 3.2: Vergleich der Bildungsenthalpien und Bildungsentropien für K<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>, KCuCl<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CuCl<sub>3</sub> nach [Pie65, Brö13] mit Modelldaten

Doppelsalz	Modell		Literaturdaten			Quelle
	$\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\circ$ , kJ/mol	$\Delta_f S_{25^\circ\text{C}}^\circ$ , J/mol/K	$\Delta_f H_t^\circ$ , kJ/mol	$\Delta_f S_t^\circ$ , J/mol/K	t, °C	
K <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub>	13.01	-2.83	16.5	-	18	[Pie65]
KCuCl <sub>3</sub>	19.21	-10.09	19.2	-	25	[Pie65]
K <sub>2</sub> CuCl <sub>3</sub>	-7.36	-6.04	-7.36	-5.9	0...60	[Brö13]

bezogen auf die Bildungsreaktion aus den einfachen Salzen KCl, CuCl und CuCl<sub>2</sub>

Die thermodynamischen Daten für KCuCl<sub>3(s)</sub> und K<sub>2</sub>CuCl<sub>4(s)</sub> wurden aus Lösungswärmen [Pie65] und den stöchiometrischen Summen der Wärmekapazitäten von KCl und CuCl<sub>2</sub> errechnet. Die Standard-Entropien und die konstanten Glieder der Wärmekapazitätsfunktion wurden als Resultat der Optimierung des KCl-CuCl<sub>2</sub>-Phasendiagramms ermittelt:

$$\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{KCuCl}_{3(s)}) = -673.79 \text{ kJ/mol}; S_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{KCuCl}_{3(s)}) = \underline{180.53} \text{ J/mol/K}$$

$$C_{p,T}^\circ(\text{KCuCl}_{3(s)}) = \underline{125.00} + 3.120 \cdot 10^{-2} \cdot T - 4.101 \cdot 10^5 / T^2 \text{ J/mol/K}$$

$$\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{K}_2\text{CuCl}_{4(s)}) = -1104.28 \text{ kJ/mol}; S_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{K}_2\text{CuCl}_{4(s)}) = \underline{270.34} \text{ J/mol/K}$$

$$C_{p,T}^\circ(\text{K}_2\text{CuCl}_{4(s)}) = \underline{195.15} + 5.667 \cdot 10^{-2} \cdot T - 4.521 \cdot 10^4 / T^2 \text{ J/mol/K}$$

Die thermodynamischen Daten für K<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>, KCuCl<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CuCl<sub>3</sub> sind im Vergleich zur Literaturdaten in Tabelle A(T).5, S. 130 zusammengestellt.

## Oxidchloride Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> und K<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub>

Die thermodynamischen Daten für Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> und K<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub> wurden anhand der in § 4.2.5 und § 4.2.6 beschriebenen Versuche optimiert.

## 3.2 Mischungsmodelle

### Mischungsmodell der Gasphase

Die Gasphase wurde als eine reale Mischung nach der Tsonopoulos-Virialgleichung [Tso74] beschrieben. Die Koeffizienten für die Virialgleichung wurden von [Ver13] übernommen (Tab. A(T).6, S. 131).

So wird zum Beispiel die Chlorgas-Fugazität  $f(\text{Cl}_2)$  mittels kritischer Größen  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$  und eines gasspezifischen azentrischen Faktors  $A_c$  mit folgenden Gleichungen beschrieben:

$$T_{r,\text{Cl}_2} = T/T_c \quad (\text{Gl. 3.3})$$

$$B_{0,\text{Cl}_2} = 0.1445 - 0.33 \cdot T_{r,\text{Cl}_2} - 0.1385 \cdot T_{r,\text{Cl}_2}^{-2} - 0.0121 \cdot T_{r,\text{Cl}_2}^{-3} - 0.000607 \cdot T_{r,\text{Cl}_2}^{-8} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

$$B_{1,\text{Cl}_2} = 0.0637 + 0.331 \cdot T_{r,\text{Cl}_2}^{-2} - 0.423 \cdot T_{r,\text{Cl}_2}^{-3} - 0.008 \cdot T_{r,\text{Cl}_2}^{-8} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

$$B = R \cdot T_c \cdot (B_{0,\text{Cl}_2} + B_{1,\text{Cl}_2} \cdot A_c) / (P \cdot 10^5 \cdot P_c) \quad (\text{Gl. 3.6})$$

$$z = 1 + P \cdot 10^5 \cdot B / (R \cdot T) \quad (\text{Gl. 3.7})$$

$$f(\text{Cl}_2) = e^{z-1} \quad (\text{Gl. 3.8})$$

Die Virialkoeffizienten für Salze im Gaszustand sind unbekannt und werden daher als ideale Komponenten der Gasphase betrachtet.

### Mischungsmodell der Schmelze

Für die Salzschnmelze wurde ein Modell mit dem 2-Subgitter-Äquivalentbruch-Formalismus [Pel88] (mit einem kationischen und einem anionischen Untergitter) ausgewählt, der mit einer minimalen Anzahl von optimierten Parametern (nur binäre Wechselwirkungen zwischen Ionen) binäre und ternäre Systeme mit gemeinsamem Anion Cl<sup>-</sup> gut wiedergibt.

Die Wichtung der binären Wechselwirkungen in einem Untergitter wurde bei der Beschreibung der mehrkomponentigen Systemen nach dem Formalismus in Form der Exzess-Gibbsenergie mit Gleichungen Gl. 3.9 (Kohler-like) und Gl. 3.10 (Toop-like) beschrieben:

$$\Delta G^{\text{ex}} = L \cdot (Y_i + Y_j)^2 \cdot [Y_i / (Y_i + Y_j)]^{\text{mi}} \cdot [Y_j / (Y_i + Y_j)]^{\text{mj}} \quad (\text{Gl. 3.9})$$

$$\Delta G^{\text{ex}} = L \cdot Y_i \cdot Y_j \cdot Z_i^{\text{mi}-1} \cdot Z_j^{\text{mj}-1} \quad (\text{Gl. 3.10})$$

wobei die summarische Exzess-Gibbsenergie ausschließlich auf 1 mol des Untergitter-Ions bezogen wird [EPK<sup>+</sup>98].

In Abbildung 3.1 sind die geometrischen Unterschiede zwischen der symmetrischen (Kohler-like) und unsymmetrischen (Toop-like) Anordnung der Ionen am Beispiel des ternären Systems mit einem Chlorid-Untergitter dargestellt. Die Wechselwirkung zwischen den Kationen, die sich chemisch von anderen Kationen stark unterscheiden, werden mit dem unsymmetrischen Toop-like Modell beschrieben (Abb. 3.1, b). Mit dem symmetrischen Kohler-like Modell werden die Wechselwirkungen zwischen den chemisch ähnlichen Kationen beschrieben (Abb. 3.1, a).

Zum Beispiel wird ein Vierkomponentensystem mit zwei Alkalimetallionen (bspw. K<sup>+</sup> und Na<sup>+</sup>) und zwei Kupfer-Kationen (Cu<sup>+</sup> und Cu<sup>+2</sup>) in einem Chlorid-Untergitter mit folgenden Gleichungen beschrieben (Gl. 3.11...Gl. 3.12 nach der Kohler'schen Wichtung, Gl. 3.13...Gl. 3.19 nach der Toop'schen Wichtung):

$$\Delta G_{\text{Na}^+\text{K}^+}^{\text{ex}} = Y_{\text{Na}^+} \cdot Y_{\text{K}^+} \cdot [L_{0,\text{Na}^+\text{K}^+} + L_{\text{K}^+,\text{Na}^+\text{K}^+} \cdot Y_{\text{K}^+} / (Y_{\text{Na}^+} + Y_{\text{K}^+})] \quad (\text{Gl. 3.11})$$

$$\Delta G_{\text{Cu}^+\text{Cu}^{+2}}^{\text{ex}} = Y_{\text{Cu}^+} \cdot Y_{\text{Cu}^{+2}} \cdot [L_{0,\text{Cu}^+\text{Cu}^{+2}} + L_{\text{Cu}^{+2},\text{Cu}^+\text{Cu}^{+2}} \cdot Y_{\text{Cu}^{+2}} / (Y_{\text{Cu}^+} + Y_{\text{Cu}^{+2}})] \quad (\text{Gl. 3.12})$$

$$\Delta G_{\text{Na}^+\text{Cu}^+}^{\text{ex}} = Y_{\text{Na}^+} \cdot Y_{\text{Cu}^+} \cdot [L_{0,\text{Na}^+\text{Cu}^+} + L_{\text{Cu}^+,\text{Na}^+\text{Cu}^+} \cdot (Y_{\text{Cu}^+} + Y_{\text{Cu}^{+2}})] \quad (\text{Gl. 3.13})$$

$$\Delta G_{\text{Na}^+\text{Cu}^{+2}}^{\text{ex}} = Y_{\text{Na}^+} \cdot Y_{\text{Cu}^{+2}} \cdot [L_{0,\text{Na}^+\text{Cu}^{+2}} + L_{\text{Cu}^{+2},\text{Na}^+\text{Cu}^{+2}} \cdot (Y_{\text{Cu}^+} + Y_{\text{Cu}^{+2}})] \quad (\text{Gl. 3.14})$$

$$\Delta G_{\text{K}^+\text{Cu}^+}^{\text{ex}} = Y_{\text{K}^+} \cdot Y_{\text{Cu}^+} \cdot [L_{0,\text{K}^+\text{Cu}^+} + L_{\text{Cu}^+,\text{K}^+\text{Cu}^+} \cdot (Y_{\text{Cu}^+} + Y_{\text{Cu}^{+2}})] \quad (\text{Gl. 3.15})$$

$$\Delta G_{\text{K}^+\text{Cu}^{+2}}^{\text{ex}} = Y_{\text{K}^+} \cdot Y_{\text{Cu}^{+2}} \cdot [L_{0,\text{K}^+\text{Cu}^{+2}} + L_{\text{Cu}^{+2},\text{K}^+\text{Cu}^{+2}} \cdot (Y_{\text{Cu}^+} + Y_{\text{Cu}^{+2}})] \quad (\text{Gl. 3.16})$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Na}^+\text{K}^+\text{Cu}^+\text{Cu}^{+2}}^{\text{ex}} = & (X_{\text{Na}^+} + X_{\text{K}^+} + X_{\text{Cu}^+} + 2 \cdot X_{\text{Cu}^{+2}}) \cdot (\Delta G_{\text{Na}^+\text{K}^+}^{\text{ex}} + \Delta G_{\text{Cu}^+\text{Cu}^{+2}}^{\text{ex}} + \\ & + \Delta G_{\text{Na}^+\text{Cu}^+}^{\text{ex}} + \Delta G_{\text{Na}^+\text{Cu}^{+2}}^{\text{ex}} + \Delta G_{\text{K}^+\text{Cu}^+}^{\text{ex}} + \Delta G_{\text{K}^+\text{Cu}^{+2}}^{\text{ex}}) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 3.17})$$

$$\Delta G_{\text{Na}^+\text{K}^+\text{Cu}^+\text{Cu}^{+2}}^{\text{id}} = R \cdot T \cdot [X_{\text{NaCl}} \cdot \ln(X_{\text{NaCl}}) + X_{\text{KCl}} \cdot \ln(X_{\text{KCl}}) +$$



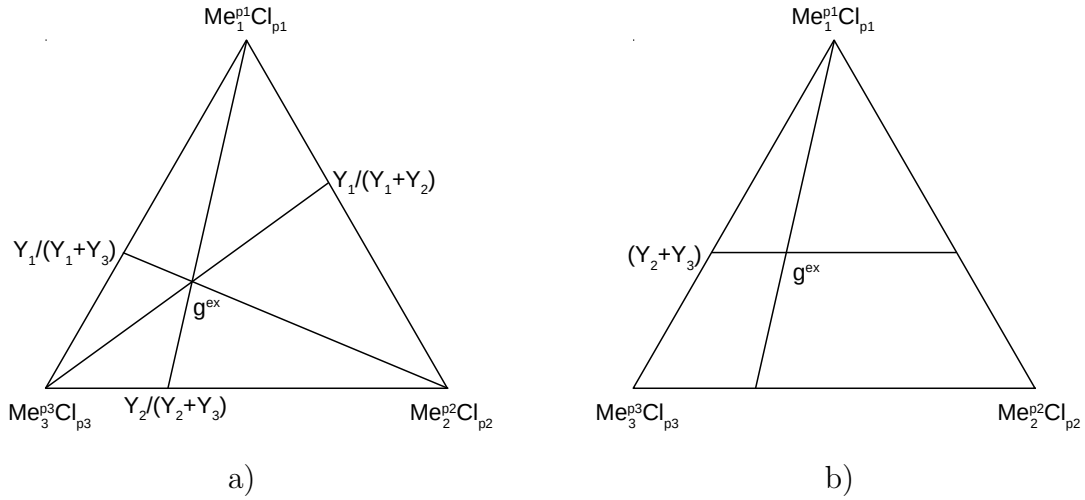


Abbildung 3.1: Charakteristische Geometrie des 2-Subgitter-Äquivalentbruch-Formalismus [Pel88] für symmetrische (Kohler) und unsymmetrische (Toop) Kombination: z.B. für Kationen in ternärem System mit gemeinsamem Anion (Cl<sup>-</sup>):

a) Kohler-like Modell bezogen auf  $Y(\text{Me}_i)/(Y(\text{Me}_i) + Y(\text{Me}_j))$

b) Toop-like Modell bezogen auf  $Y(\text{Me}_2) + Y(\text{Me}_3)$

“Me” - Kation,  $g^{\text{ex}}$  - der Punkt, auf den die  $\Delta G^{\text{ex}}$  bezogen wird

$$+X_{\text{CuCl}} \cdot \ln(X_{\text{CuCl}}) + X_{\text{CuCl}_2} \cdot \ln(X_{\text{CuCl}_2})] \quad (\text{Gl. 3.18})$$

$$\Delta G_{\text{Na}^+\text{K}^+\text{Cu}^+\text{Cu}^{+2}}^{\text{m}} = \Delta G_{\text{Na}^+\text{K}^+\text{Cu}^+\text{Cu}^{+2}}^{\text{ex}} + \Delta G_{\text{Na}^+\text{K}^+\text{Cu}^+\text{Cu}^{+2}}^{\text{id}} \quad (\text{Gl. 3.19})$$

In dem Modell dieser Arbeit wurden alle Ionen in den Untergittern nach dem oben genannten Prinzip in Gruppen geteilt: in dem kationischen Untergitter Alkalimetallionen (eine) und Kupfer-Kationen (andere), in dem anionischen Untergitter Chlorid- (eine) und Oxid-Anion (andere).

Die Unterschiede zwischen den symmetrischen und unsymmetrischen Anordnungen können sich aber nur in der Berechnung der Systeme mit mehr als zwei Komponenten auswirken. Für ein binäres System werden die Gleichungen Gl. 3.9 und Gl. 3.10 zu folgender Form Gl. 3.20 vereinfacht:

$$\Delta G_{ij}^{\text{ex}} = Y_i \cdot Y_j \cdot (L_0 + L_j \cdot Y_j)$$

oder mit den Termen für Enthalpie und Entropie:

$$\Delta G_{ij}^{\text{ex}} = Y_i \cdot Y_j \cdot [A_0^{\text{H}} + B_0^{\text{S}} \cdot T + (A_j^{\text{H}} + B_j^{\text{S}} \cdot T) \cdot Y_j] \quad (\text{Gl. 3.20})$$

## Mischungsmodell der festen Lösungen

Für feste Lösungen in den Systemen LiCl-CuCl, NaCl-CuCl, CuCl-CuCl<sub>2</sub> wurde das Modell mit einem Redlich-Kister-Muggianu Polynom [SM98, EPK<sup>+</sup>98, RK48] mit nur binären Wechselwirkungen zwischen den Salzen einbezogen.

Die binären Wechselwirkungen werden nach dem Formalismus mit Gleichung Gl. 3.21 [EPK<sup>+</sup>98] in vereinfachter Form der regulären Lösungen (Gl. 3.22) beschrieben:

$$\Delta G_{ij}^{\text{ex}} = X_i \cdot X_j \cdot \sum^m [L_n \cdot (X_i - X_j)^{m-1}] \quad (\text{Gl. 3.21})$$

$$(m=1) \quad \Delta G_{ij}^{\text{ex}} = X_i \cdot X_j \cdot A^{\text{H}} \quad (\text{Gl. 3.22})$$

Zum Beispiel werden für eine feste Lösung aus drei Komponenten LiCl, NaCl und KCl folgende Gleichungen verwendet:

$$\Delta G_{\text{LiCl.NaCl}}^{\text{ex}} = X_{\text{LiCl}} \cdot X_{\text{NaCl}} \cdot A_{\text{LiCl.NaCl}}^{\text{H}} \quad (\text{Gl. 3.23})$$

$$\Delta G_{\text{LiCl.KCl}}^{\text{ex}} = X_{\text{LiCl}} \cdot X_{\text{KCl}} \cdot A_{\text{LiCl.KCl}}^{\text{H}} \quad (\text{Gl. 3.24})$$

$$\Delta G_{\text{NaCl.KCl}}^{\text{ex}} = X_{\text{NaCl}} \cdot X_{\text{KCl}} \cdot A_{\text{NaCl.KCl}}^{\text{H}} \quad (\text{Gl. 3.25})$$

$$\Delta G_{\text{LiCl.NaCl.KCl}}^{\text{ex}} = \Delta G_{\text{LiCl.NaCl}}^{\text{ex}} + \Delta G_{\text{LiCl.KCl}}^{\text{ex}} + \Delta G_{\text{NaCl.KCl}}^{\text{ex}} \quad (\text{Gl. 3.26})$$

$$\Delta G_{\text{LiCl.NaCl.KCl}}^{\text{id}} = R \cdot T \cdot [X_{\text{LiCl}} \cdot \ln(X_{\text{LiCl}}) + X_{\text{NaCl}} \cdot \ln(X_{\text{NaCl}}) + X_{\text{KCl}} \cdot \ln(X_{\text{KCl}})] \quad (\text{Gl. 3.27})$$

$$\Delta G_{\text{LiCl.NaCl.KCl}}^{\text{m}} = \Delta G_{\text{LiCl.NaCl.KCl}}^{\text{ex}} + \Delta G_{\text{LiCl.NaCl.KCl}}^{\text{id}} \quad (\text{Gl. 3.28})$$

### 3.3 Vorgehensweise bei der Optimierung

Während der thermodynamischen Beschreibung der komplexen Salzsysteme wurden fehlende Wechselwirkungsparameter und Stoffdaten, für die zuverlässige Quellen fehlten, ausgehend von experimentellen Daten wie Phasendiagrammen, Gasdrücken und EMK-Messungen ermittelt. Simultan wurden diese Modell-Parameter, angefangen von mehr zuverlässigen Daten, mehrmals nacheinander optimiert, sodass die endgültige Lösung den minimalen gewichteten Abweichungen (Chi-Quadrat-Verteilung) der ausgewählten experimentellen Daten entsprach.

Die optimierten und evaluierten Parameter für das LiCl-NaCl-LiCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Modell sind in Tabellen A(T).4 S. 129, A(T).5 S. 130, A(T).7 S. 131 und A(T).8 S. 132 zusammengestellt.

### 3.4 System LiCl-NaCl-KCl

Die Exzess-Gibbsenergie für die flüssigen und die festen Lösungen in den betrachteten binären Alkalimetallchlorid-Mischungen wurden von [SP87] übernommen und in die verwendete Salzschnmelzenmodell-Syntax umgerechnet.

Die Modellparameter für die flüssigen Mischungen wurden mit den Gleichungen Gl. 3.29, Gl. 3.30 und Gl. 3.31 beschrieben (Tab. A(T).7 S. 131):

$$\Delta G_{\text{LiCl.NaCl(l)}}^{\text{ex}} = -4686 \cdot Y_{\text{LiCl}} \cdot Y_{\text{NaCl}} \quad (\text{Gl. 3.29})$$

$$\Delta G_{\text{LiCl.KCl(l)}}^{\text{ex}} = Y_{\text{LiCl}} \cdot Y_{\text{KCl}} \cdot [17947 - 2.67 \cdot T + (377 - 4.96 \cdot T) \cdot Y_{\text{KCl}}] \quad (\text{Gl. 3.30})$$

$$\Delta G_{\text{NaCl.KCl(l)}}^{\text{ex}} = Y_{\text{NaCl}} \cdot Y_{\text{KCl}} \cdot [-2322 + 272 \cdot Y_{\text{KCl}}] \quad (\text{Gl. 3.31})$$

Die Wechselwirkungsparameter für die festen Lösungen LiCl-NaCl und NaCl-KCl sind in Gleichungen Gl. 3.32...Gl. 3.35 (in Klammern - gelöste Salze) und in Tabelle A(T).8 S. 132 zusammengestellt:

$$\Delta G_{\text{LiCl.(NaCl)(s)}}^{\text{ex}} = 9800 \cdot X_{\text{LiCl}} \cdot X_{\text{NaCl}} \quad (\text{Gl. 3.32})$$

$$\Delta G_{\text{(LiCl).NaCl(s)}}^{\text{ex}} = 15000 \cdot X_{\text{LiCl}} \cdot X_{\text{NaCl}} \quad (\text{Gl. 3.33})$$

$$\Delta G_{\text{NaCl.(KCl)(s)}}^{\text{ex}} = 12560 \cdot X_{\text{NaCl}} \cdot X_{\text{KCl}} \quad (\text{Gl. 3.34})$$

$$\Delta G_{\text{KCl.(NaCl)(s)}}^{\text{ex}} = 9280 \cdot X_{\text{NaCl}} \cdot X_{\text{KCl}} \quad (\text{Gl. 3.35})$$

Das System LiCl-KCl hat keine festen Lösungen [SP87].

### 3.5 System LiCl-CuCl

Das Phasendiagramm LiCl-CuCl wurde in [SI88, San14, Kor14] untersucht. Die Daten von [SI88] sind offensichtlich zuverlässiger, da die Messungen mittels DTA sowohl beim Abkühlen als auch beim Erhitzen durchgeführt wurden. Die Empfindlichkeit der Methode von [SI88] ließ seitens CuCl die Effekte, die der polymorphen Umwandlung des CuCl bei 410 °C entsprechen, klar erkennen. Diese Temperatur stimmt mit der Angabe für die polymorphe Umwandlung von [BG11]  $t_{\alpha \rightarrow \beta} = 412$  °C gut überein. Das in [SI88] vorgeschlagene einfache eutektische System ist aber unwahrscheinlich.

Die Untersuchungen von [San14, Kor14] weisen darauf hin, dass die meisten Mischungen Kupfer(I)-halogenid - Alkalimetallhalogenid mit einem gemeinsamen Anion nur inkongruent schmelzende Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Alk}_2\text{CuHal}_3$  und  $\text{AlkCuHal}_2$  bilden [Chi09, WK06]. Daher wird das Doppelsalz  $\text{Li}_2\text{CuCl}_3$ , das sich aus wässrigen Lösungen bildet [SC02], in dem gegebenen Salzschnmelzenmodell nicht betrachtet.

Die P-XRD-Messungen dieser Arbeit von erstarrten Mischungen CuCl-LiCl (30 mol % LiCl) wiesen auf keine Doppelsalze, wie  $\text{LiCl} \cdot 2\text{CuCl}$ , hin (Abb. 3.2). Obwohl die Mischung 30 mol % LiCl enthielt, waren die Reflexe von LiCl sehr schwach, sodass man nur einen Einbau in das CuCl-Kristallgitter (feste Lösung auf CuCl-Basis) vermuten konnte.

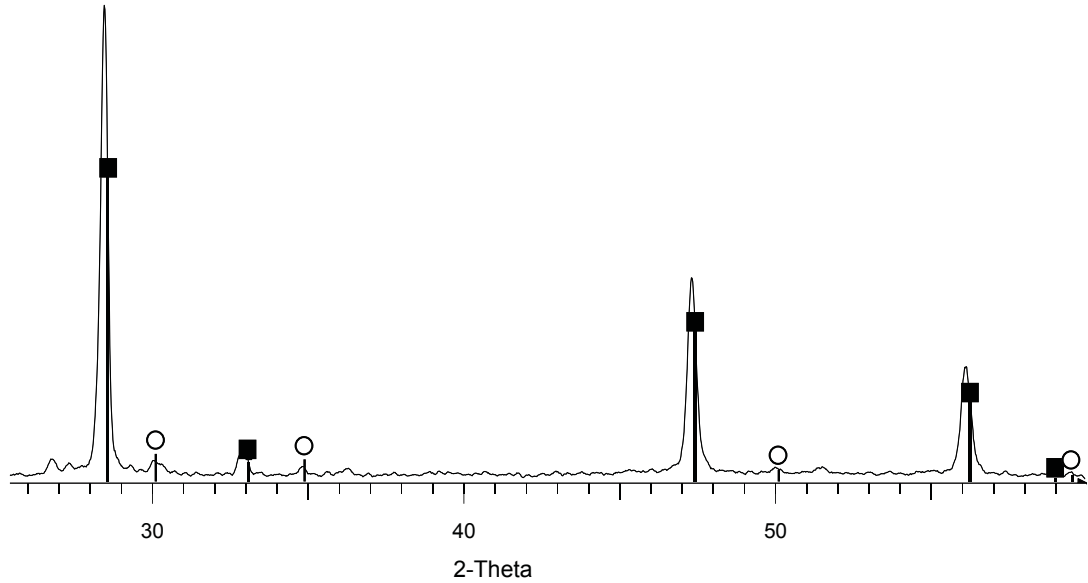


Abbildung 3.2: Röntgen-Beugung an einer Kristallpulver-Probe aus erstarrter LiCl-CuCl-Schmelze (30 mol % LiCl)

Intensitätsmaxima 400 CPS

○ - LiCl (kubisch) ICCD PDF 01-074-1972, ■ - CuCl (Zinkblende) ICCD PDF 01-077-2383

Die feste Lösung auf LiCl-Basis im CuCl-LiCl-System wurde ebenfalls nicht ausreichend studiert.

Die festen Lösungen wurden während der Optimierung des Phasendiagramms (Liquiduslinien und peritektische Temperatur) als reguläre Mischung beschrieben:

$$\Delta G_{\text{LiCl}(\text{CuCl})(s)}^{\text{ex}} = 17960 \cdot X_{\text{LiCl}} \cdot X_{\text{CuCl}} \quad (\text{Gl. 3.36})$$

$$\Delta G_{(\text{LiCl}).\text{CuCl}(s)}^{\text{ex}} = 9830 \cdot X_{\text{LiCl}} \cdot X_{\text{CuCl}} \quad (\text{Gl. 3.37})$$

Die Exzess-Enthalpie  $\Delta H^{\text{ex}}$  für die LiCl-CuCl-Schmelzen wurde aus [Dan81] übernommen und ist grafisch in Abbildung 3.3, a) dargestellt. Die Exzess-Entropie wurde mit den Liquiduslinien des LiCl-CuCl-Phasendiagramms ermittelt (Abb. 3.3, b). Die daraus resultierende Exzess-Gibbsenergie  $\Delta G^{\text{ex}}$  (Abb. 3.4) korreliert gut mit den Daten von [MG74] (Gl. 3.38, unterstrichene Werte sind optimierte Exzess-Entropie-Parameter):

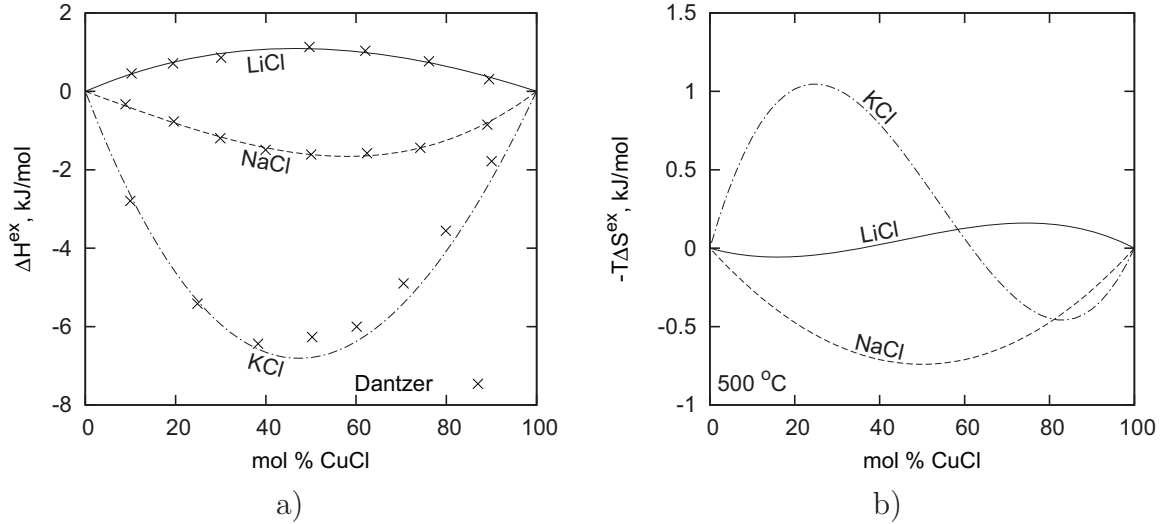


Abbildung 3.3: Nach dem Modell (Tab. A(T).7, S. 131) berechnete Exzess-Enthalpie und Exzess-Entropie in (Alk-Cl)-CuCl-Schmelzen

a) berechnete  $\Delta H^{\text{ex}}$  im Vergleich mit Daten von [Dan81]

b) berechnete  $\Delta S^{\text{ex}}$  bei 500 °C

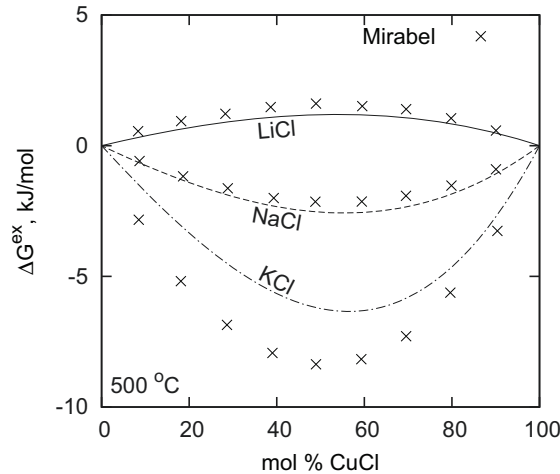
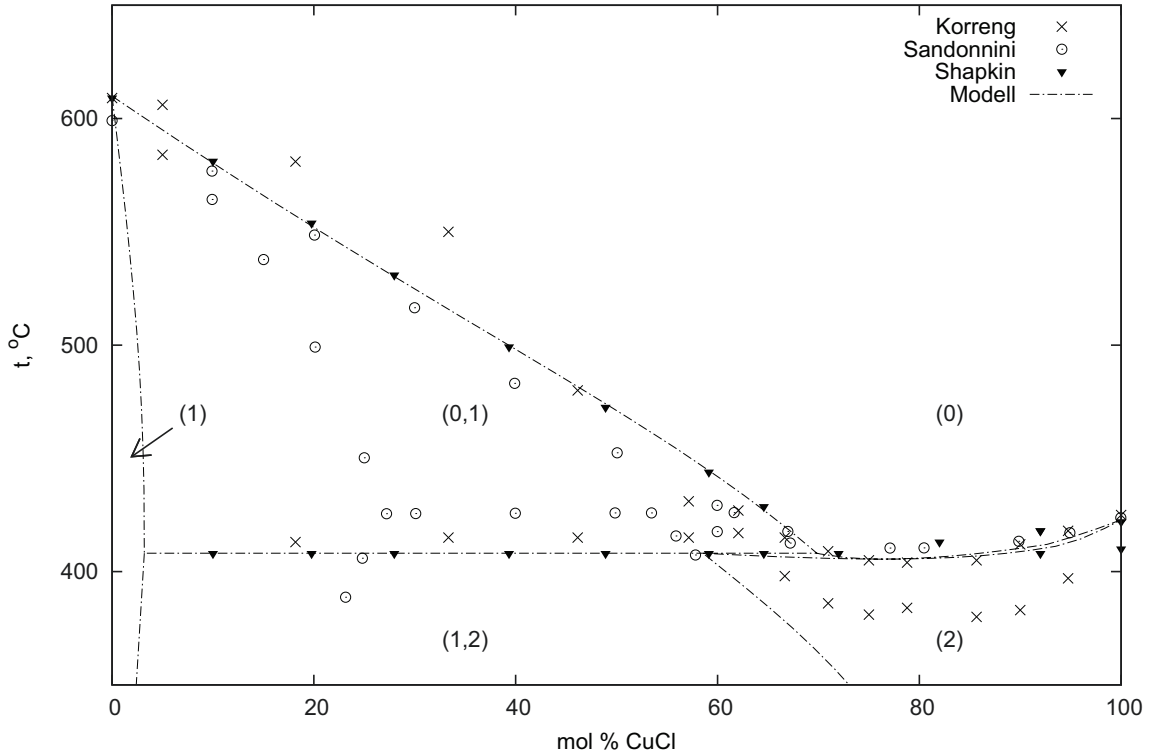


Abbildung 3.4: Nach dem Modell (Tab. A(T).7, S. 131) berechnete Exzess-Gibbsenergie  $\Delta G^{\text{ex}}$  in (Alk-Cl)-CuCl-Schmelzen bei 500 °C im Vergleich mit Daten von [MG74]

$$\Delta G_{\text{LiCl.CuCl(l)}}^{\text{ex}} = Y_{\text{LiCl}} \cdot Y_{\text{CuCl}} \cdot [3749 + \underline{1.81} \cdot T + (1220 - \underline{2.81} \cdot T) \cdot Y_{\text{CuCl}}] \quad (\text{Gl. 3.38})$$

Das berechnete Phasendiagramm in Abbildung 3.5 stellt den Vergleich zwischen den Literaturdaten und den Optimierungsergebnissen dar. In dem Phasendiagramm liegen die peritektische Horizontale und der Punkt des Minimums auf der Liquiduslinie nach dem Modell bei 408 °C und 405 °C.



Abbildungung 3.5: Berechnetes Phasendiagramm des Systems LiCl-CuCl im Vergleich mit Daten von [Kor14, San14, SI88]

0) Schmelze, 1) feste Lösung von CuCl in LiCl, 2) feste Lösung von LiCl in CuCl

### 3.6 System NaCl-CuCl

Das Phasendiagramm NaCl-CuCl wurde aus [Col69, San14, Kor14] übernommen. Das Eutektikum des Systems liegt bei ca. 330 °C.

Zwischenverbindungen sind nicht bekannt.

Es gibt zwei feste Lösungen  $\text{NaCl}_{(\text{CuCl})}$  und  $\text{CuCl}_{(\text{NaCl})}$  (Abb. 3.6). Die festen Lösungen wurden auf Basis der Phasenübergangsdaten von [Col69] während der Parameteroptimierung als reguläre Mischung beschrieben:

$$\Delta G_{\text{NaCl}(\text{CuCl})(s)}^{\text{ex}} = 12020 \cdot X_{\text{NaCl}} \cdot X_{\text{CuCl}} \quad (\text{Gl. 3.39})$$

$$\Delta G_{(\text{NaCl})\text{CuCl}(s)}^{\text{ex}} = 10890 \cdot X_{\text{NaCl}} \cdot X_{\text{CuCl}} \quad (\text{Gl. 3.40})$$

Die Exzess-Enthalpie  $\Delta H^{\text{ex}}$  für die Schmelze wurde aus [Dan81] übernommen (Abb. 3.3, a). Die Exzess-Entropie wurde durch Anpassung an das Phasendiagramm (Liquiduslinien und peritektische Temperatur) optimiert (Abb. 3.3, b). Die Korrelation zwischen der resultierenden Exzess-Gibbsenergie  $\Delta G^{\text{ex}}$  (Gl. 3.41, unterstrichener Wert ist optimierter Exzess-Entropie-Parameter) und den Daten von [MG74] ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

$$\Delta G_{\text{NaCl.CuCl}(l)}^{\text{ex}} = Y_{\text{NaCl}} \cdot Y_{\text{CuCl}} \cdot [-8707 - \underline{3.83} \cdot T + 4526 \cdot Y_{\text{CuCl}}] \quad (\text{Gl. 3.41})$$

Das berechnete Phasendiagramm NaCl-CuCl zusammen mit dem Diagramm nach der Literatur sind in Abbildung 3.6 aufgetragen.

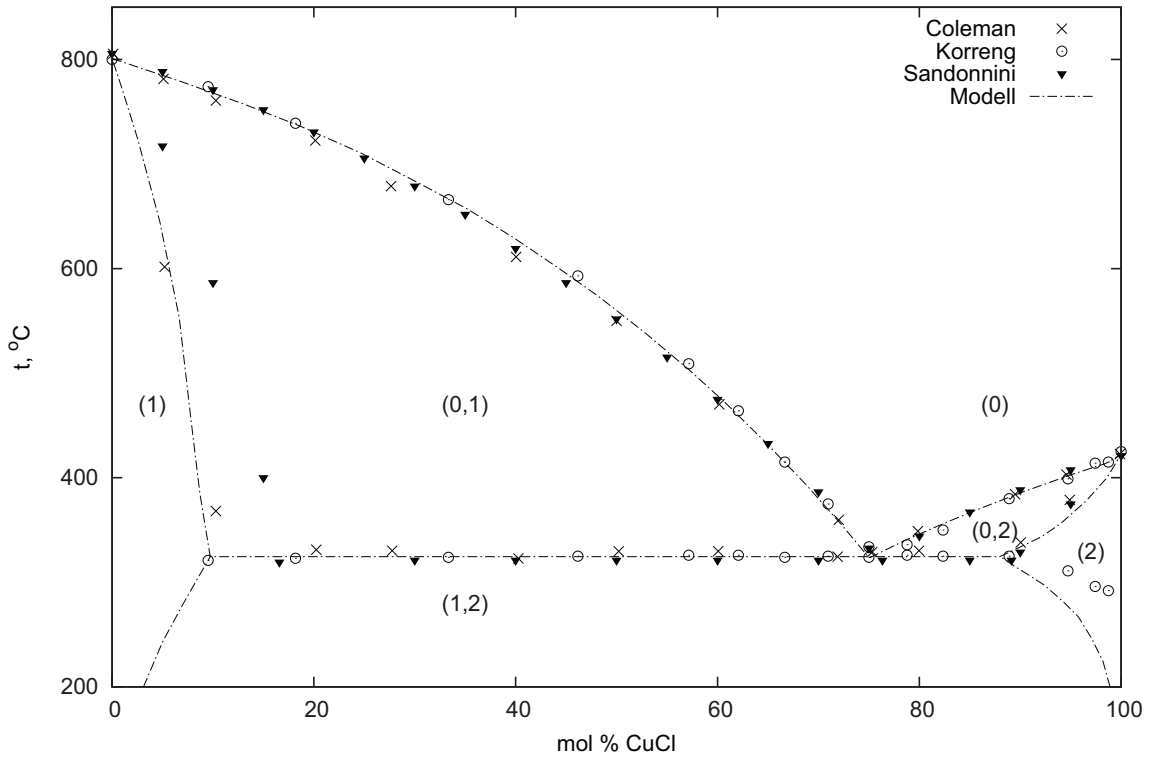


Abbildung 3.6: Berechnetes Phasendiagramm des Systems NaCl-CuCl im Vergleich mit Daten von [Col69, Kor14, San14]

0) Schmelze, 1) feste Lösung von CuCl in NaCl, 2) feste Lösung von NaCl in CuCl

### 3.7 System KCl-CuCl

Das Phasendiagramm KCl-CuCl wurde von [FG52a, San14, Kor14, ML71] untersucht.

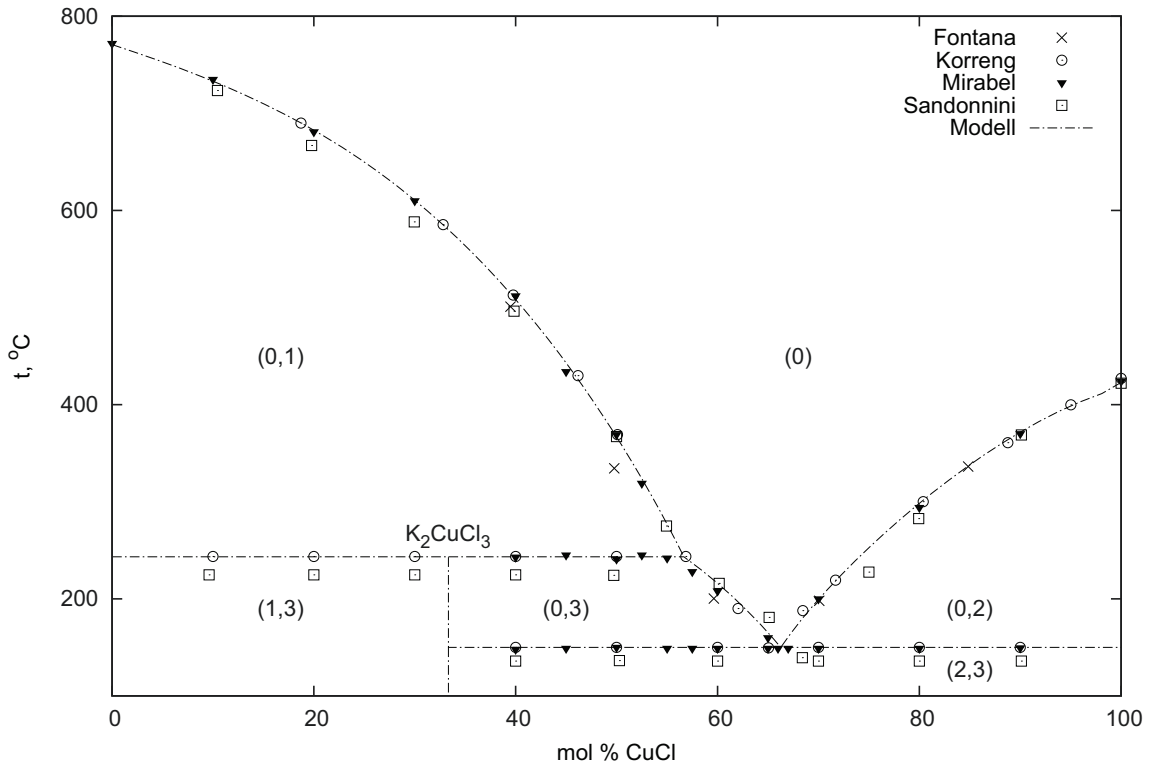
Das System hat eine inkongruent schmelzende Verbindung K<sub>2</sub>CuCl<sub>3</sub> (Abb. 3.7) und enthält keine festen Lösungen.

Die Exzess-Enthalpie  $\Delta H^{\text{ex}}$  für KCl-CuCl-Schmelze wurde in der Arbeit von [Dan81] bestimmt (Abb. 3.3, a) und in das Modell mit kleinen Justierungen durch die Anpassung mit einem asymmetrischen Modell-Parameter implementiert. Die Exzess-Entropie wurde über das KCl-CuCl-Phasendiagramm (Liquiduslinien von KCl und CuCl) ermittelt (Abb. 3.3, b). Die optimierte Entropie zeigt die für Mischungen zwischen assoziierten Komponenten mit Komplexbildung eine typische S-Form: die Zugabe von KCl zu CuCl zerstört die mit Chloridionenüberbrückten Kupferkomplekketten Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub><sup>1-</sup> - die Exzess-Entropie wird positiv, weitere Zugabe von KCl führt zur Komplexbildung (Wechselwirkung K<sup>+</sup>-CuCl<sub>4</sub><sup>3-</sup>) und der starken Abnahme der Exzess-Entropie.

Die Gegenüberstellung der resultierenden  $\Delta G^{\text{ex}}$ -Funktion (Gl. 3.42, unterstrichene Werte sind optimierte Exzess-Entropie-Parameter) aus dem Modell mit den Daten von [MG74] (Abb. 3.4) weist eine erhebliche Abweichung auf, da die Daten von [Dan81] ( $\Delta H^{\text{ex}}$ ), wegen der im Vergleich zur EMK-Messung von [MG74] sichereren kalorimetrischen Methode, bei der Optimierung von  $\Delta S^{\text{ex}}$  bevorzugt wurden.

$$\Delta G_{\text{KCl,CuCl(l)}}^{\text{ex}} = Y_{\text{KCl}} \cdot Y_{\text{CuCl}} \cdot [-24324 - \underline{7.56} \cdot T + (-5684 + \underline{19.71} \cdot T) \cdot Y_{\text{CuCl}}] \quad (\text{Gl. 3.42})$$

In dem berechneten Phasendiagramm liegen die Temperaturen des inkongruenten Schmelzens von K<sub>2</sub>CuCl<sub>3</sub> und des eutektischen Punktes bei 243 °C und 150 °C entsprechend.



Abbildungung 3.7: Berechnetes Phasendiagramm des Systems KCl-CuCl im Vergleich mit Daten von [FG52a, Kor14, ML71, San14]  
 0) Schmelze, 1) KCl, 2) CuCl, 3)  $\text{K}_2\text{CuCl}_3$

### 3.8 System LiCl-CuCl<sub>2</sub>

Das LiCl-CuCl<sub>2</sub>-System wurde in [sTHØ78] untersucht. Die experimentelle Bestimmung dieses Phasendiagramms war auf der Kupferchlorid-Seite durch CuCl<sub>2</sub>-Zersetzung erschwert, sodass die Verschiebung der Liquiduslinien sowie die Phasenumwandlungen im ternären System LiCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> berücksichtigt werden müssen. Die Menge des nach CuCl<sub>2</sub>-Zersetzung gebildeten CuCl wurde von [sTHØ78] abgeschätzt und betrug  $\approx 3$  mol %.

Darauf aufbauend wurden die Parameter der  $\Delta G^{\text{ex}}$ -Funktion für das thermodynamische Modell der Schmelze während der Optimierung des Phasendiagramms (Abb. 3.8) gewonnen (Gl. 3.43, unterstrichene Werte sind optimierte Exzess-Parameter):

$$\Delta G_{\text{LiCl.CuCl}_2(\text{l})}^{\text{ex}} = Y_{\text{LiCl}} \cdot Y_{\text{CuCl}_2} \cdot [-\underline{17500} + \underline{12.50} \cdot T + (\underline{5500} - \underline{2.00} \cdot T) \cdot Y_{\text{CuCl}_2}] \quad (\text{Gl. 3.43})$$

Im Vergleich mit dem regulären Mischungsmodell ( $\Delta S^{\text{ex}} = 0$ ) von [ØFØ78] sollte das Modell dieser Arbeit unter Berücksichtigung der Exzess-Entropie ein genaueres Bild des Systems ergeben.

In Abbildung 3.9 sind die optimierten  $\Delta H^{\text{ex}}$ -,  $\Delta S^{\text{ex}}$ -Funktionen dargestellt. Zu den Abweichungen zwischen den Literaturdaten ( $\Delta H^{\text{ex}}$  von [ØFØ78]) und der resultierenden  $\Delta G^{\text{ex}}$ -Funktion im Modell (Abb. 3.10) führten die Berücksichtigung der CuCl<sub>2</sub>-Zersetzung sowie Unterschiede in den thermodynamischen Daten für reine Stoffe.

Im Vergleich zu den gut untersuchten geschmolzenen Mischungen zwischen zweiwertigen Übergangsmetallchloriden, wie FeCl<sub>2</sub> und CoCl<sub>2</sub>, und LiCl mit einer Exzess-Enthalpie von ca. -1...-2 kJ/mol [PK71] wurde die Exzess-Enthalpie für das System

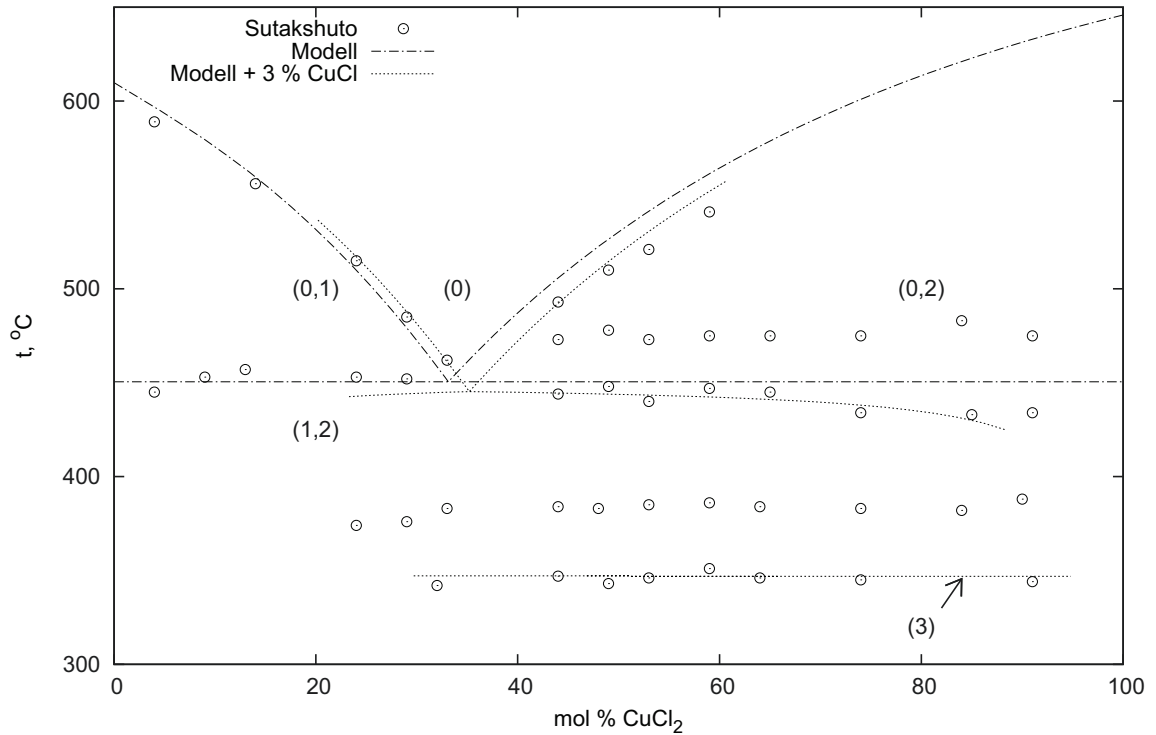


Abbildung 3.8: Berechnetes Phasendiagramm des Systems LiCl-CuCl<sub>2</sub> im Vergleich mit Daten von [sTHØ78]

0) Schmelze, 1) LiCl, 2) CuCl<sub>2</sub>, 3) Phasenübergang ( $\text{LiCl}_{(\text{CuCl})} + \text{CuCl}_{(\text{LiCl})} + \text{CuCl}_2$ )  $\rightarrow$  (Schmelze +  $\text{LiCl}_{(\text{CuCl})} + \text{CuCl}_2$ ) in System LiCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (hier:  $\text{Salz}_{i,(\text{Salz}_j)}$  - feste Lösung  $\text{Salz}_j$  in  $\text{Salz}_i$ )  
 Temperatureffekte bei ca. 480 °C entsprechen der polymorphen Umwandlung von CuCl<sub>2</sub>  $\beta \rightarrow \gamma$

LiCl-CuCl<sub>2</sub> nach Optimierung mit dem Phasendiagramm als -5 kJ/mol abgeschätzt.

Die Zuordnung der bekannten Phasenübergangseffekte im System LiCl-CuCl<sub>2</sub> wurde mithilfe der thermodynamischen Modellierung anhand der Angaben von [sTHØ78] realisiert. Es wurde festgestellt, dass die Soliduskurve der LiCl-CuCl<sub>2</sub>-Mischung nicht dem abgeschätzten Eutektikum des binären System bei ca. 450 °C entspricht, sondern ein Teil der tieferen Temperatureffekte im ternären System LiCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> ist (s. Abb. 3.8, berechnete Linien mit CuCl-Anteil von 3 mol %).

Der Phasenübergang bei  $\approx 480$  °C auf der CuCl<sub>2</sub>-reichen Seite wurde in Zusammenhang mit einer der polymorphen Umwandlungen von CuCl<sub>2</sub>  $\beta \rightarrow \gamma$  gebracht.

Die Übergangslinien bei 348 und 386 °C korrespondieren mit dem ternären Eutektikum und möglicherweise der anderen polymorphen Umwandlung von CuCl<sub>2</sub>  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Der Effekt bei 386 °C, falls Kupfer(II)-chlorid seine polymorphe Umwandlung bei 402 °C hat, könnte alternativ durch die bei Raumtemperatur stabile Zwischenverbindung LiCuCl<sub>3</sub> [Pie65, Cha93] erklärt werden. Die thermodynamischen Daten für diese Verbindung wurden entsprechend dem Phasenübergang mit Rücksicht auf CuCl<sub>2</sub>-Zersetzung durch die Optimierung von  $\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{LiCuCl}_{3(\text{s})})$ ,  $S_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{LiCuCl}_{3(\text{s})})$  und dem konstanten Glied der Wärmekapazitätsfunktion  $C_{p,T}^\circ(\text{LiCuCl}_{3(\text{s})})$  ermittelt. Die Wärmekapazitätsfunktion von LiCuCl<sub>3</sub> bezieht sich auf die Summe der Wärmekapazitätsfunktionen von LiCl und CuCl<sub>2</sub> (Tab. A(T).5, S. 130):

$$\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{LiCuCl}_{3(\text{s})}) = \underline{-632.423} \text{ kJ/mol}; \quad S_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{LiCuCl}_{3(\text{s})}) = \underline{158.00} \text{ J/mol/K}$$



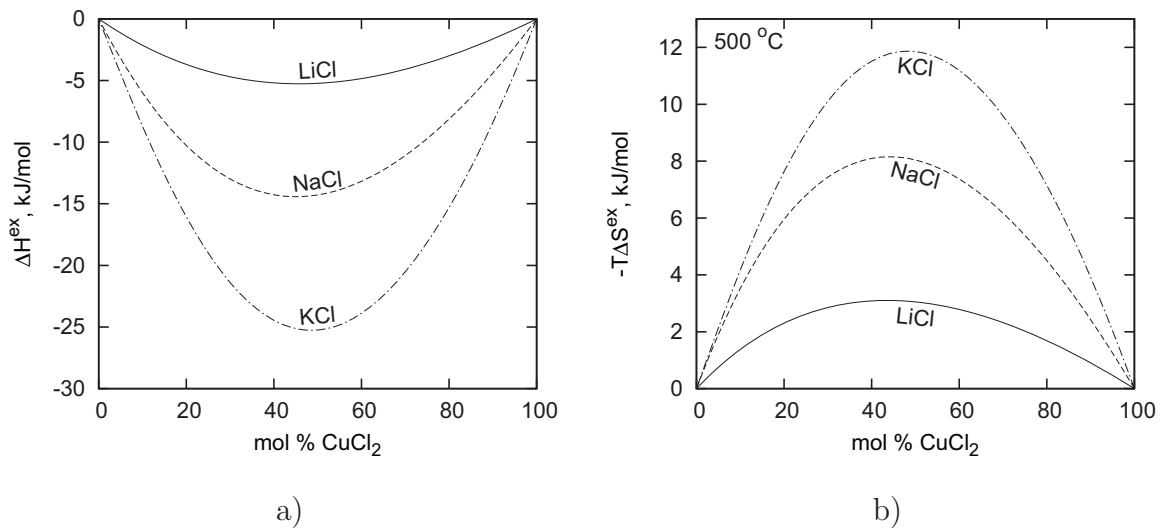


Abbildung 3.9: Nach dem Modell (Tab. A(T).7, S. 131) berechnete Exzess-Enthalpie und Exzess-Entropie in (Alk-Cl)-CuCl<sub>2</sub>-Schmelzen

a) berechnete  $\Delta H^{\text{ex}}$

b) berechnete  $\Delta S^{\text{ex}}$  bei 500 °C

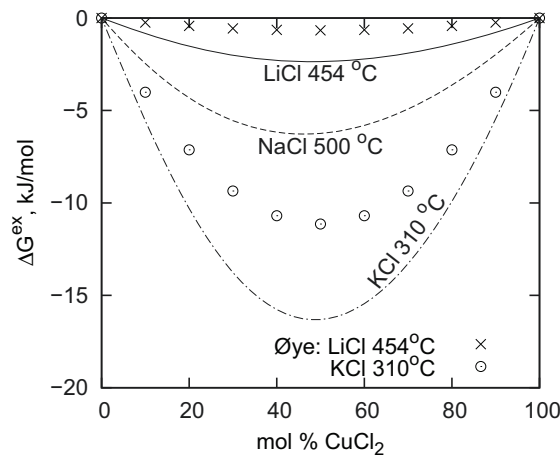


Abbildung 3.10: Nach dem Modell (Tab. A(T).7, S. 131) berechnete Exzess-Gibbsenergie in (Alk-Cl)-CuCl<sub>2</sub>-Schmelzen im Vergleich mit Daten von [ØFØ78]

$$C_{p,T}^{\circ}(\text{LiCuCl}_{3(s)}) = \underline{120.31} + 2.913 \cdot 10^{-2} \cdot T - 7.749 \cdot 10^5 / T^2 \text{ J/mol/K}$$

Das Vorhandensein des Doppelsalzes LiCuCl<sub>3</sub> würde sich auf das ternäre System LiCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> im Modell oberhalb des Eutektikums nicht auswirken und wird nur als Alternative vorgeschlagen. In diesem Falle würden dem Phasenübergang bei 348 °C zwei ternäre Solidusflächen, deren Temperaturen sich kaum voneinander unterscheiden, entsprechen.

Die fehlenden ternären Phasenübergangseffekte auf der LiCl-reichen Seite unter 450 °C könnten durch die feste Lösung des geringfügig gebildeten Kupfer(I)-chlorids in Lithiumchlorid erklärt werden. Dies wurde bereits mit der Berechnung des ternären Phasendiagramms bewiesen.

### 3.9 System NaCl-CuCl<sub>2</sub>

Das System NaCl-CuCl<sub>2</sub> wurde in [VS70] mittels DTA- (in zugeschmolzenen Ampullen) und XRD-Analyse untersucht (Abb. 3.11). Das Phasendiagramm wurde analog zu LiCl-CuCl<sub>2</sub> als pseudo-ternärer Schnitt im System NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> interpretiert. Die CuCl<sub>2</sub>-Zersetzung auf der Kupfer(II)-chlorid-reichen Seite erreichte 20 mol % [VS70].

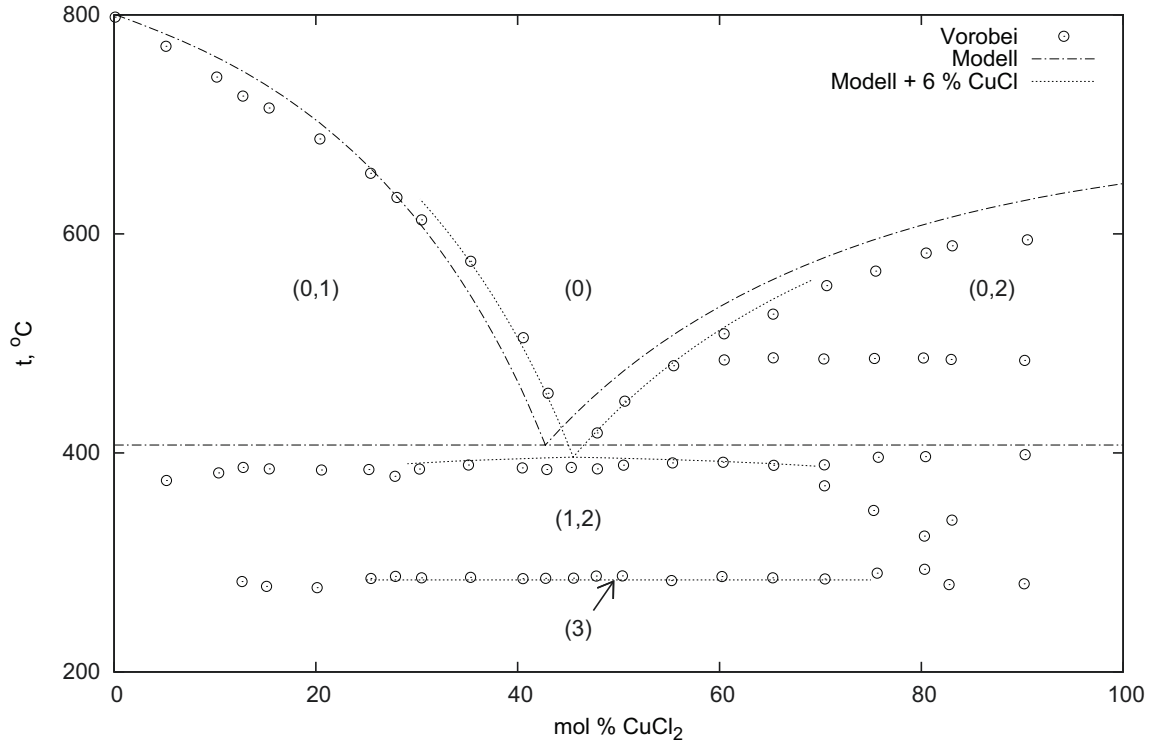


Abbildung 3.11: Berechnetes Phasendiagramm des Systems NaCl-CuCl<sub>2</sub> im Vergleich mit Daten von [VS70]

0) Schmelze, 1) NaCl, 2) CuCl<sub>2</sub>, 3) Phasenübergang ( $\text{NaCl}_{(\text{CuCl})} + \text{CuCl}_{(\text{NaCl})} + \text{CuCl}_2 \rightarrow (\text{Schmelze} + \text{NaCl}_{(\text{CuCl})} + \text{CuCl}_2)$  in System NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (hier:  $\text{Salz}_{i,(\text{Salz}_j)}$  - feste Lösung  $\text{Salz}_j$  in  $\text{Salz}_i$ )  
 Temperatureffekte bei ca. 480 °C entsprechen der polymorphen Umwandlung von CuCl<sub>2</sub> β → γ

Während der Optimierung von  $\Delta H^{\text{ex}}$  und  $\Delta S^{\text{ex}}$  für die Beschreibung der Schmelze bzw. des Phasendiagramms wurde die Menge des zersetzten CuCl<sub>2</sub> anhand der CuCl<sub>2</sub>-Liquiduslinie und vorher optimierten thermodynamischen Daten für CuCl<sub>2(l)</sub> im Eutektikumsbereich als  $\approx 6$  mol % abgeschätzt.

Die Exzess-Enthalpie von -7...-9 kJ/mol für analoge Systeme mit FeCl<sub>2</sub> und CoCl<sub>2</sub> [PK71] konnte als erste Näherung für die thermodynamische Beschreibung der Schmelze NaCl-CuCl<sub>2</sub> verwendet werden. Anhand der Optimierung wurde die Exzess-Enthalpie für das geschmolzene System NaCl-CuCl<sub>2</sub> schließlich als -14 kJ/mol abgeschätzt (Abb. 3.9, a). Die optimierte Exzessentropie und die resultierende Exzess-Gibbsenergie (Gl. 3.44) sind in Abbildungen 3.9, b) und 3.10 dargestellt.

$$\Delta G_{\text{NaCl,CuCl}_2(l)}^{\text{ex}} = Y_{\text{NaCl}} \cdot Y_{\text{CuCl}_2} \cdot [-47185 + 33.54 \cdot T + (13000 - 7.00 \cdot T) \cdot Y_{\text{CuCl}_2}] \quad (\text{Gl. 3.44})$$

Die Neigung der Soliduskurve bei >70 mol % CuCl<sub>2</sub> von 390 bis 320 °C erklärt sich mit den Phasenumwandlungen im ternären System und kann exakt mit dem Modell unter Annahme des bis zu 20 % zersetzten Kupfer(II)-chlorids wiedergegeben werden.

Temperatureffekte bei 486 °C entsprechen der polymorphen Umwandlung von CuCl<sub>2</sub>  $\beta \rightarrow \gamma$ . Der Temperatur von 285 °C entspricht die Solidus-Fläche des ternären Systems NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>. Die Natur der Übergangseffekte bei ca. 407 °C (CuCl<sub>2</sub>-reiche Seite) ist nicht bekannt und kann nur der polymorphen Umwandlung von Kupfer(II)-chlorid  $\alpha \rightarrow \beta$  entsprechen.

Feste Lösungen und Zwischenverbindungen sind im NaCl-CuCl<sub>2</sub>-System nicht bekannt.

### 3.10 System KCl-CuCl<sub>2</sub>

Ähnlich zu den Systemen LiCl-CuCl<sub>2</sub> und NaCl-CuCl<sub>2</sub> führt die CuCl<sub>2</sub>-Zersetzung bei der Untersuchung des KCl-CuCl<sub>2</sub> Systems zur erheblichen Verschiebung der Phasenübergangseffekte. So waren die experimentellen Daten von [VS70, SH70] mit dem geschätzten Cu<sup>+</sup>/ΣCu-Verhältnis (bis 20 mol %) besonders schwer zu interpretieren. Während der Optimierung der Exzess-Funktionen  $\Delta H^{\text{ex}}$  und  $\Delta S^{\text{ex}}$  für die KCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze wurden die Resultate der Phasenübergangsanalyse von [FG52a, Sør78, ZC87, Zur92, Zur95b, Zur95a] mit scheinbar geringer CuCl<sub>2</sub>-Zersetzung (abgeschätzt ca. 5 mol %, Abb. 3.12) bevorzugt.

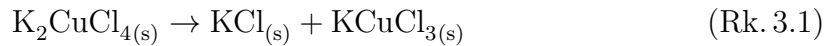
Die optimierten  $\Delta H^{\text{ex}}$  und  $\Delta S^{\text{ex}}$  für die Schmelze sind in Abbildung 3.9 und in Form der resultierenden Exzess-Gibbsenergie in Gleichung Gl. 3.45 dargestellt.

$$\Delta G_{\text{KCl,CuCl}_2(\text{l})}^{\text{ex}} = Y_{\text{KCl}} \cdot Y_{\text{CuCl}_2} \cdot [-91295 + 55.00 \cdot T + (46609 - 27.00 \cdot T) \cdot Y_{\text{CuCl}_2}] \quad (\text{Gl. 3.45})$$

Die Exzess-Enthalpie von -16...-19 kJ/mol in den analogen Systemen mit FeCl<sub>2</sub> und CoCl<sub>2</sub> korreliert mit der in dieser Arbeit für das KCl-CuCl<sub>2</sub>-System abgeleiteten Enthalpie ( $\Delta H^{\text{ex}} = -25$  kJ/mol, Abb. 3.9, a).

Im Gegensatz zum Modell mit regulärer Lösung nach [ØFØ78] (Abb. 3.10) wurde das Modell dieser Arbeit anhand der Literaturdaten zusätzlich noch mit Rücksicht auf die partielle CuCl<sub>2</sub>-Zersetzung, das Vorhandensein von K<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> und auf  $\Delta S^{\text{ex}}$ -Funktion der Schmelze optimiert.

Das System hat zwei Zwischenverbindungen KCuCl<sub>3</sub><sup>3</sup> und K<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>. KCuCl<sub>3</sub> schmilzt nach dem berechneten Phasendiagramm dystektisch bei 365 °C, K<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> - peritektisch bei 331 °C. K<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> ist unterhalb 260 °C nicht stabil (Abb. 3.12) und zersetzt sich nach Reaktion Rk. 3.1:



Feste Lösungen im System KCl-CuCl<sub>2</sub> sind nicht bekannt.

Die Übergangseffekte bei 407 °C und 486 °C (CuCl<sub>2</sub>-reiche Seite) entsprechen anscheinend der polymorphen Umwandlungen von Kupfer(II)-chlorid  $\alpha \rightarrow \beta$  und  $\beta \rightarrow \gamma$ .

Die eutektischen Punkte liegen bei ca. 320 °C für die K<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>-KCuCl<sub>3</sub>-Hälfte und bei ca. 361 °C für die KCuCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>-Hälfte.

<sup>3</sup>KCuCl<sub>3</sub>-Kristalle sind rot gefärbt [BGBG58]

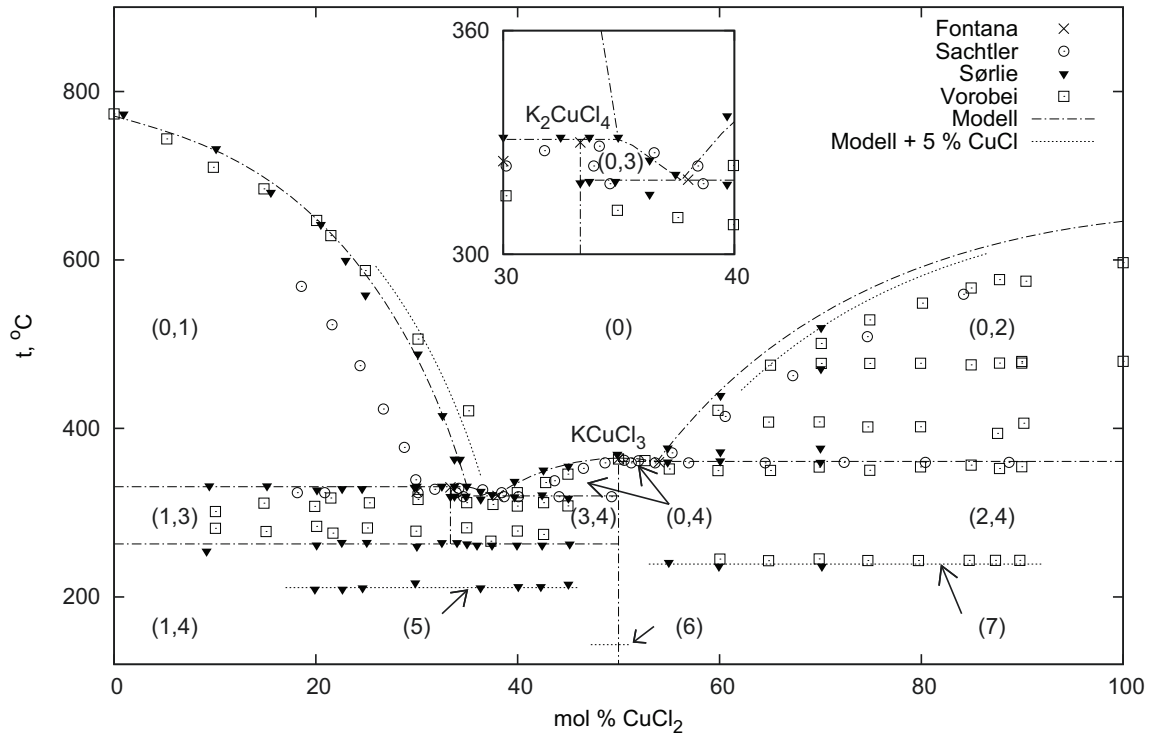


Abbildung 3.12: Berechnetes Phasendiagramm des Systems KCl-CuCl<sub>2</sub> im Vergleich mit Daten von [FG52a, SH70, Sør78, VS70]

0) Schmelze, 1) KCl, 2) CuCl<sub>2</sub>, 3) K<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>, 4) KCuCl<sub>3</sub>

Phasenübergänge in System KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (s. Abb. 3.23): 5) (KCl+K<sub>2</sub>CuCl<sub>3</sub>+KCuCl<sub>3</sub>) → (Schmelze+KCl+KCuCl<sub>3</sub>) bei 211 °C, 6) (Schmelze+KCuCl<sub>3</sub>+CuCl<sub>(CuCl<sub>2</sub>)</sub>) → (K<sub>2</sub>CuCl<sub>3</sub>+KCuCl<sub>3</sub>+CuCl<sub>(CuCl<sub>2</sub>)</sub>) bei ≈ 143.3 °C (entspr. unseren Messungen aus Abkühlkurve), 7) (KCuCl<sub>3</sub>+CuCl<sub>(CuCl<sub>2</sub>)</sub>+CuCl<sub>2</sub>) → (Schmelze+KCuCl<sub>3</sub>+CuCl<sub>2</sub>) bei 239 °C (hier: Salz<sub>i</sub>,<sub>(Salz<sub>j</sub>)</sub> - feste Lösung Salz<sub>j</sub> in Salz<sub>i</sub>)

Temperatureffekte bei ca. 486 °C entsprechen der polymorphen Umwandlung von CuCl<sub>2</sub> β → γ und bei ca. 407 °C - der polymorphen Umwandlung CuCl<sub>2</sub> α → β

### 3.11 System CuCl-CuCl<sub>2</sub>

Das Phasendiagramm CuCl-CuCl<sub>2</sub> wurde von [BF27, SM85, San11, Sør78] untersucht.

Die Existenz einer Zwischenverbindung CuCl<sub>2</sub> · CuCl wurde durch Untersuchungen von [BF27, SM85] ausgeschlossen. Dennoch könnte die Existenz der Zwischenverbindung im Falle der Abwesenheit der auf CuCl<sub>2</sub>-reichen Seite liegenden breiten festen Lösung mit folgender Interpretation des CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Phasendiagramms belegt werden:

1. mit dem zur CuCl-Seite verschobenen Eutektikum
2. mit konvexem Verlauf der CuCl-Liquiduslinie nach [San11]

Die in dieser Arbeit aufgenommenen P-XRD-Diffraktogramme von den Kristalliten, die sich aus CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze (≥ 45 mol % CuCl<sub>2</sub>) bei 430 °C abscheiden, entsprachen ebenso einer der polymorphen Modifikationen des Kupfer(II)-Chlorids.

Das Fehlen einer festen Lösung auf der CuCl<sub>2</sub>-Seite wurde von [BF27, Kor31b, SM85, HG64] diskutiert. Andererseits wird deren Existenz mit folgenden experimentellen Daten begründet:

1. mittels DTA ermittelte zusätzliche ternäre Phasenübergangseffekte im ternären System CuCl-CuCl<sub>2</sub>-TeCl<sub>4</sub> [SM85]
2. mit einem beinahe idealen Charakter des geschmolzenen CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Gemisches [RK68a, Tim83]<sup>4</sup> und konvexem Verlauf der CuCl<sub>2</sub>-Liquiduslinie
3. Temperaturabhängigkeit der Chlordrücke über festem CuCl<sub>2</sub> [Eph17, Mai25, Kru38, TKG36, SO54, SH70] oder über der an CuCl<sub>2</sub>-gesättigten CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze [BF27, Kor31b, RK68a] (Abb. 3.13)

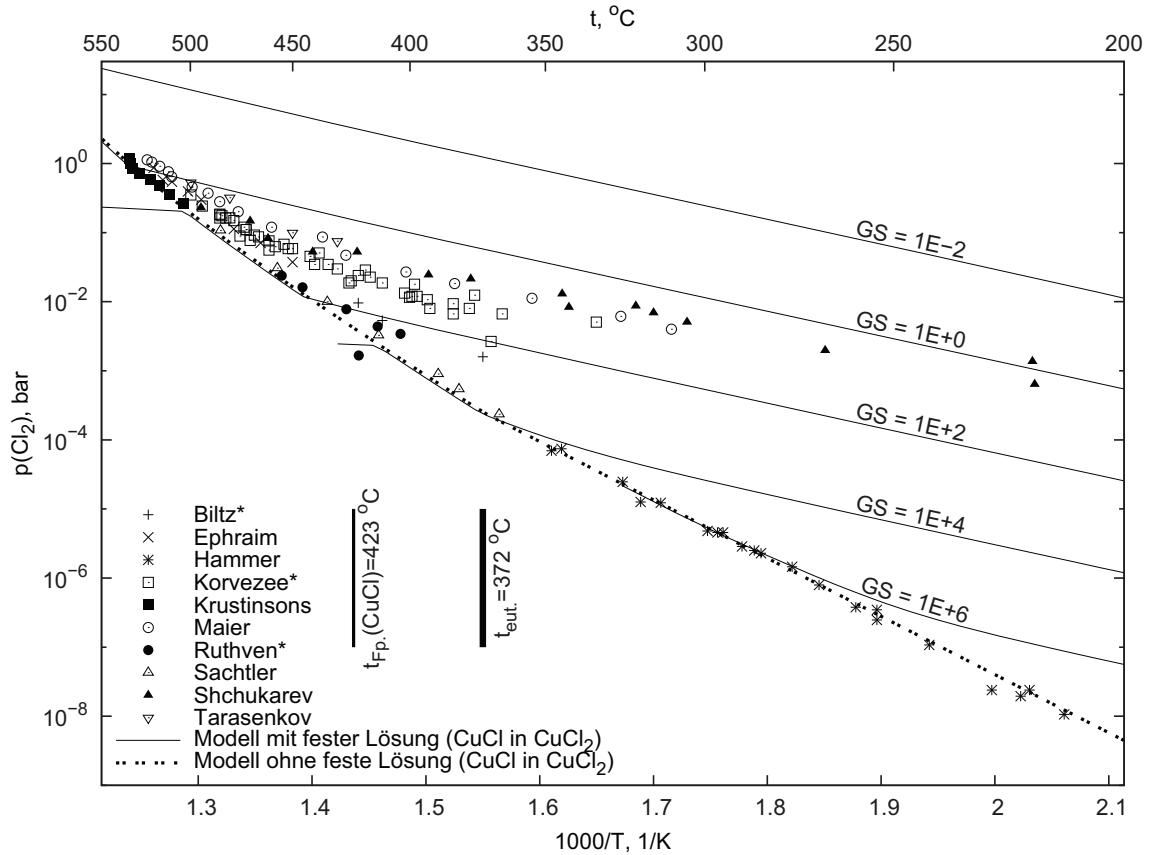
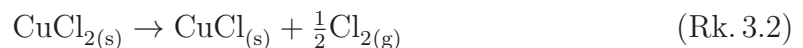


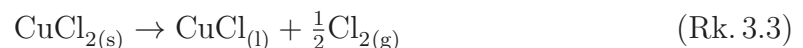
Abbildung 3.13: Berechnete Temperaturabhängigkeit der Chlordrücke über CuCl<sub>2(s)</sub> (\* oder über CuCl<sub>2(s)</sub> in CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze) im Vergleich mit Daten von [BF27, Eph17, HG64, Kor31b, Kru38, Mai25, RK68a, SH70, SO54, TKG36]

GS - Verhältnis des Gasvolumens zu CuCl<sub>2</sub>-Menge (L/mol)

Wenn im System CuCl-CuCl<sub>2</sub> keine Mischkristalle auf der CuCl<sub>2</sub>-Seite auftreten, dann läuft die CuCl<sub>2</sub>-Zersetzung unterhalb der eutektischen Temperatur von 372 °C nach Reaktion Rk. 3.2:



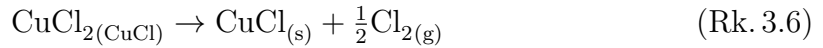
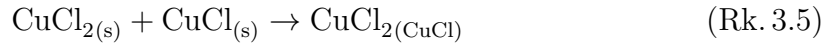
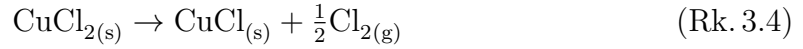
und oberhalb eutektischer Temperatur nach Reaktion Rk. 3.3 unter Bildung von CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze:



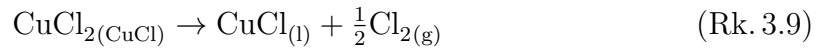
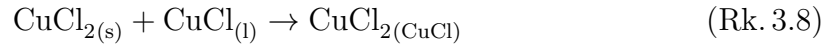
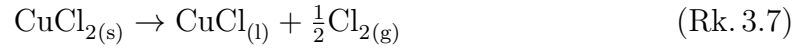
Demgemäß sollen die Chlordrücke über den an CuCl<sub>2</sub> gesättigten CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelzen sowie über dem reinen (ohne CuCl) festen Kupfer(II)-chlorid nur von der Temperatur abhängig sein.

<sup>4</sup>abgeschätzt mit Chlorpartialdrücken über der CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze [RK68a]

Die meisten<sup>5</sup> experimentellen Daten (Abb. 3.13) sind aber im Widerspruch mit den unter der Voraussetzung der Abwesenheit von Mischkristallen CuCl in CuCl<sub>2</sub> berechneten Werten. Die Entstehung eines zusätzlichen Freiheitsgrades (Streuung der experimentellen Daten) zwischen 200 und 500 °C lässt sich nur mit dem Vorhandensein des in festem CuCl<sub>2</sub> gelösten CuCl erklären. Unter dieser Annahme wird die CuCl<sub>2(s)</sub>-Zersetzung unterhalb der eutektischen Temperatur über die Reaktionen Rk. 3.4, Rk. 3.5 und Rk. 3.6 verlaufen:



Oberhalb der eutektischen Temperatur wird die CuCl<sub>2(s)</sub>-Zersetzung über die Reaktionen Rk. 3.7, Rk. 3.8 und Rk. 3.9 ablaufen:



Die gemessenen Chlordrücke (Abb. 3.13) weisen mit deutlich höheren Werten im Vergleich zu einem Modell ohne feste Lösung auf eine geringere CuCl-Aktivität ( $a(\text{CuCl}_{(s)}) < 1$  in CuCl<sub>2(CuCl)</sub>) und damit auf eine feste Lösung hin, da der Zersetzungsdruck von den Kupferchlorid-Aktivitäten im festen und geschmolzenen Zustand abhängig ist (Gl. 3.46). Die ausgezogenen Linien in Abb. 3.13 mit der Einbeziehung einer festen Lösung spiegeln die Messdaten so auch wesentlich besser wider.

$$p^*(\text{Cl}_2) = K_{r,t} \cdot [a(\text{CuCl}_{2(s-l)})/a(\text{CuCl}_{(s-l)})]^2 \quad (\text{Gl. 3.46})$$

Ein unbekanntes freies Systemvolumen samt fehlender Angabe zur verwendeten CuCl<sub>2</sub>-Menge (s. Abb. 3.13) sowie mögliche Einflüsse der Korrosionseffekte an Glas in den in der Literatur für  $P < 0.01$  bar angegebenen statischen Messmethoden machen es unmöglich aus den Daten thermodynamisch zuverlässig die Mischkristalle auf CuCl<sub>2</sub>-Basis<sup>6</sup> zu beschreiben. Die Mischungslücke auf CuCl<sub>2</sub>-reicher Seite soll aber nicht weniger als 80 mol % CuCl<sub>2</sub> aufweisen [BF27].

Für die Parametrisierung wurde in dieser Arbeit ein Modell, das keine Zwischenverbindung CuCl<sub>2</sub>·CuCl und keine feste Lösung von CuCl in CuCl<sub>2</sub> berücksichtigt (Abb. 3.13, durchgezogenen Linien) gewählt. Im betrachteten LiCl-NaCl-KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-System bildet Kupfer(II)-chlorid keine anderen festen Lösungen, dadurch sollte der Beitrag für eine Veränderung des gesamten Phasenübergangsfeldes gering bleiben.

Auf der CuCl-reichen Seite im System CuCl-CuCl<sub>2</sub> liegt eine andere feste Lösung CuCl<sub>(CuCl<sub>2</sub>)</sub> vor [San11]. Die Lösung wurde in dem Modell als reguläre Mischung beschrieben und mit der eutektischen Temperatur und einem Punkt der CuCl<sub>(CuCl<sub>2</sub>)</sub>-Liquiduslinie von [Sør78] optimiert:

$$\Delta G_{\text{CuCl}(\text{CuCl}_2)(s)}^{\text{ex}} = 17000 \cdot X_{\text{CuCl}} \cdot X_{\text{CuCl}_2} \quad (\text{Gl. 3.47})$$

<sup>5</sup>Versuchsergebnisse von [HG64] lassen sich mit höheren CuCl<sub>2</sub>-Zersetzungsgraden (bis 33 %) sowie mit dem Vorhandensein des sublimierten CuCl<sub>(s)</sub> ( $a(\text{CuCl}_{(s)}) = 1$ ) in der Apparatur („Egerton’s effusion“ Methode) erklären

<sup>6</sup>oder auf Basis einer oder mehrerer polymorphen Modifikationen, besonders im Niedrigtemperaturbereich

Tabelle 3.3: Eutektikum im System CuCl-CuCl<sub>2</sub> nach [SM85, VS70, sTHØ78, Sør78]

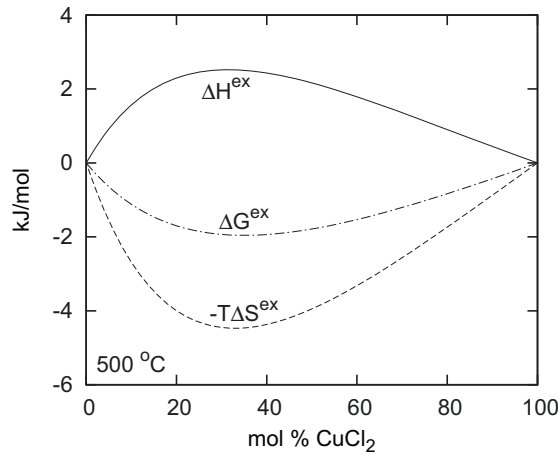
Autor	Untersuchungsmethode	$t_{\text{eut.}}(\text{CuCl-CuCl}_2)$ , °C
Safonov [SM85]	DTA, RFA	378
Vorobei [VS70]	DTA, RFA	(353-8)
Sutakshuto [sTHØ78]	DTA	(386, 348)
Sørli [Sør78]	DTA	373

Der große Umfang der experimentellen Daten wie Chlorpartialdrücke über CuCl<sub>2</sub>-haltigen Schmelzen bei verschiedenen Temperaturen [FG52a] (s. § 3.12), die Liquiduslinie von CuCl<sub>2</sub> [Sør78] sowie die eutektische Temperatur (Tab. 3.3) ließen mit ausreichender Genauigkeit zu, das System als eine nicht ideale Mischung CuCl-CuCl<sub>2</sub> durch die Optimierung der thermodynamischen Daten für CuCl<sub>2(l)</sub> ( $\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\ominus$ ,  $S_{25^\circ\text{C}}^\ominus$  und  $C_{p,T}^\ominus$ ) und Exzess-Funktionen  $\Delta H^{\text{ex}}$  und  $\Delta S^{\text{ex}}$  (bzw.  $\Delta G^{\text{ex}}$  Gl. 3.48) für geschmolzene Mischung CuCl-CuCl<sub>2</sub> zu beschreiben (Abb. 3.14):

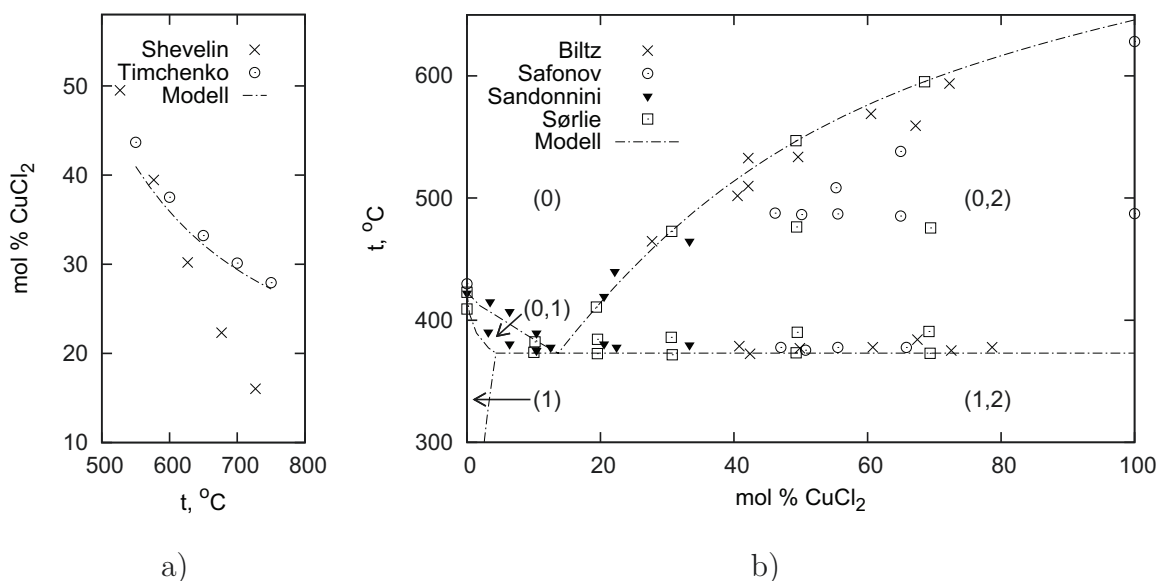
$$\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\ominus(\text{CuCl}_{2(l)}) = \underline{-179.325 \text{ kJ/mol}}; S_{25^\circ\text{C}}^\ominus(\text{CuCl}_{2(l)}) = \underline{137.76 \text{ J/mol/K}}$$

$$C_{p,T}^\ominus(\text{CuCl}_{2(l)}) = \underline{105.12 \text{ J/mol/K}}$$

$$\Delta G_{\text{CuCl.CuCl}_2(l)}^{\text{ex}} = Y_{\text{CuCl}} \cdot Y_{\text{CuCl}_2} \cdot [4379 - 11.28 \cdot T + (6344 - 12.15 \cdot T) \cdot Y_{\text{CuCl}_2}] \quad (\text{Gl. 3.48})$$

Abbildung 3.14: Nach dem Modell (Tab. A(T).7, S. 131) berechnete Exzess-Enthalpie  $\Delta H^{\text{ex}}$ , -Entropie  $\Delta S^{\text{ex}}$  und -Gibbs-Energie  $\Delta G^{\text{ex}}$  in CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze bei 500 °C

Ein Teil der experimentellen Daten, die stark von mittleren Parametrisierungsergebnissen abweichen, wurden von der primären Optimierung ausgeschlossen. Zum Beispiel waren die von [RK68a] mittels eines durchströmten Rührreaktors bestimmten Chlorpartialdrücke sowie die Zersetzungsversuche von [SMYB03] (Abb. 3.15, a), deren Ergebnisse sich unter der Annahme eines idealen Charakters der geschmolzenen CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Mischung ohne Abweichung sehr gut rückrechnen lassen, fragwürdig. Dagegen



Abbildungung 3.15: a) berechneter Temperatureinfluß auf den CuCl<sub>2</sub>-Zerfall im geschmolzenen System CuCl-CuCl<sub>2</sub> bei  $p(\text{Cl}_2) = 1$  bar im Vergleich mit Daten von [SMYB03, Tim83]

b) Berechnetes Phasendiagramm des Systems CuCl-CuCl<sub>2</sub> im Vergleich mit Daten von [BF27, SM85, San11, Sør78]

0) - Schmelze, 1) - feste Lösung von CuCl<sub>2</sub> in CuCl, 2) - CuCl<sub>2</sub>

Temperatureffekte bei ca. 480 °C entsprechen der polymorphen Umwandlung von CuCl<sub>2</sub>  $\beta \rightarrow \gamma$

haben die Zersetzungsversuche von [Tim83] (Abb. 3.15, a), in denen die Zusammensetzung der Gasphase in einem geschlossenen System über CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze mittels chemischer Analyse ermittelt wurde, das schon optimierte Modell bestätigt.

Das berechnete Phasendiagramm wurde im Vergleich zu den Literaturdaten in Abbildung 3.15, b) dargestellt. Das Eutektikum im System CuCl-CuCl<sub>2</sub> liegt nach dem Modell bei 373 °C und ist in Übereinstimmung mit Daten von [Sør78].

Die aus den optimierten thermodynamischen Daten resultierende Schmelzwärme für CuCl<sub>2</sub>  $\Delta_{\text{Fp}}H^\circ(\text{CuCl}_2) = 53.7$  kJ/mol weicht von den von [BG11] abgeschätzten<sup>7</sup> 15 kJ/mol ab und ist mit den Schmelzwärmen für LaCl<sub>3</sub> (53 kJ/mol) und CeCl<sub>3</sub> (53 kJ/mol) vergleichbar. Die von [RK68a] angegebene Schmelzwärme von 40 kJ/mol, die aufgrund der vermuteten linearen Abhängigkeit der Aktivitätsveränderung von CuCl<sub>2</sub> entlang der Liquiduslinie berechnet wurde, konnte ebenfalls nicht mit der gesamten Parameteroptimierung in Übereinstimmung gebracht werden.

### 3.12 Ternäre Systeme

Für die Optimierung ternärer Systeme wurden vorhandene Daten über Liquidusflächen, Eutektika und Chlorpartialdrücke verwendet. Einige Daten über Phasenumwandlungen, wie ternäre Eutektika und Solidusflächen, wurden aus pseudo-binären Systemen (Alk-Cl)-CuCl<sub>2</sub> entnommen.

Durch Optimierung der Daten wurden die binären Exzess-Funktionen der Schmelze sowie die thermodynamischen Charakteristika des geschmolzenen CuCl<sub>2</sub> und der

<sup>7</sup>die Schmelzwärme für CuCl<sub>2</sub> wurde unter der Annahme, dass CuCl<sub>2</sub> und ZnCl<sub>2</sub> die gleiche Schmelzentropie besitzen, berechnet



bekannten Doppelsalze so weiter verfeinert, dass die berechneten Systemeigenschaften einen minimalen Widerspruch zu Literaturdaten besitzen.

### Ternäre Systeme (Alk-Cl+Alk'-Cl)-CuCl

Die ternären Phasendiagramme LiCl-NaCl-CuCl und LiCl-KCl-CuCl wurden unseres Wissens nicht experimentell untersucht. Für die thermodynamische Beschreibung dieser Systeme wurden nur die mit jeweiligen binären Randsystemen optimierten Daten verwendet. Die berechneten Liquidusflächen sind in Abb. 3.16 a, b dargestellt.

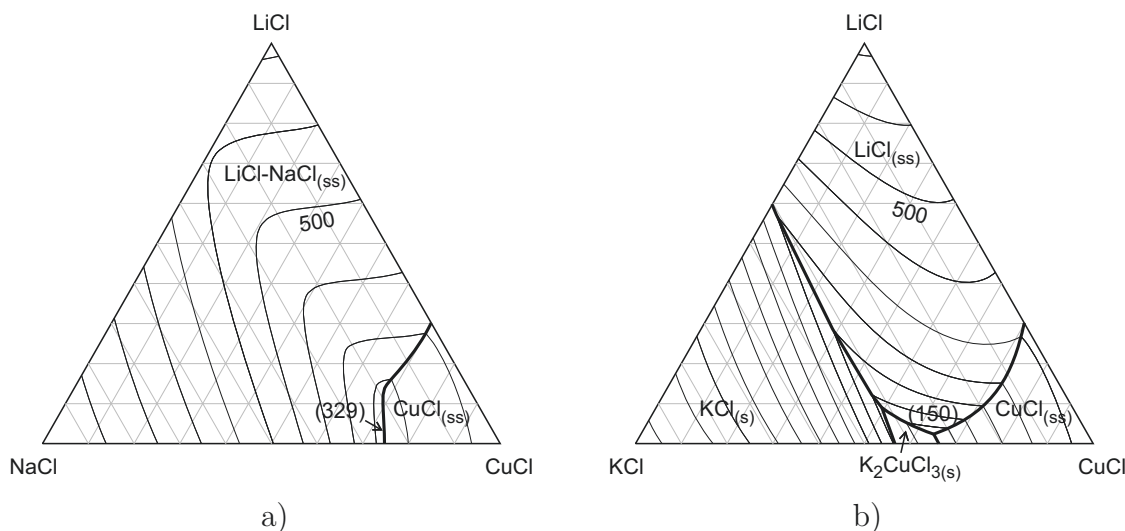


Abbildung 3.16: Berechnete Liquidusflächen in ternären Systemen LiCl-NaCl-CuCl und LiCl-KCl-CuCl

a) System LiCl-NaCl-CuCl

b) System LiCl-KCl-CuCl

Dreieckskoordinaten - Gibbs-Dreieck mol %, Temperatur in °C, Isothermen mit  $\Delta T = 50$  K, Zahlen in Klammern ( ) sind Eutektika

Die Mischung LiCl-KCl-CuCl wurde in [Gia83] mittels EMK-Bestimmung untersucht. Die Messungen wurden anscheinend durch die Verwendung eines Hochwiderstandsdiaphragmas zwischen den Elektroden erschwert. Die daraus gezogenen Schlussfolgerungen widersprechen dem Modell dieser Arbeit und den Daten, auf denen das Modell beruht. Die Schmelzmischung zwischen CuCl und LiCl-KCl (Li/K = 1.41 mol/mol) soll laut [Gia83] praktisch athermal<sup>8</sup> sein. Werden die binären Phasendiagramme LiCl-CuCl und KCl-CuCl so optimiert, dass die ternäre Mischung den von [Gia83] angegebenen Daten entspricht, dann wird die Exzess-Entropie von KCl-CuCl-Schmelze sehr positiv. Aber in einem System mit einem stark assoziierten Kupfer(I)-chlorid (chlorverbrückte Oligomere Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> [Tim83]) und voraussichtlicher Komplexbildung mit KCl [CB89] erscheint dies wenig wahrscheinlich [Mar74].

Das ternäre Phasendiagramm NaCl-KCl-CuCl wurde bereits von [TR05, VKZ78] thermoanalytisch untersucht. Die experimentellen Daten stimmen mit dem nach dem Modell dieser Arbeit berechneten Diagramm, abgesehen von dem 7 K tiefer liegenden ternären Eutektikum, überein (Abb. 3.17).

<sup>8</sup>nach dem Modell dieser Arbeit  $\Delta H_{\max}^{\text{ex}}$  ist ca. -3 kJ/mol

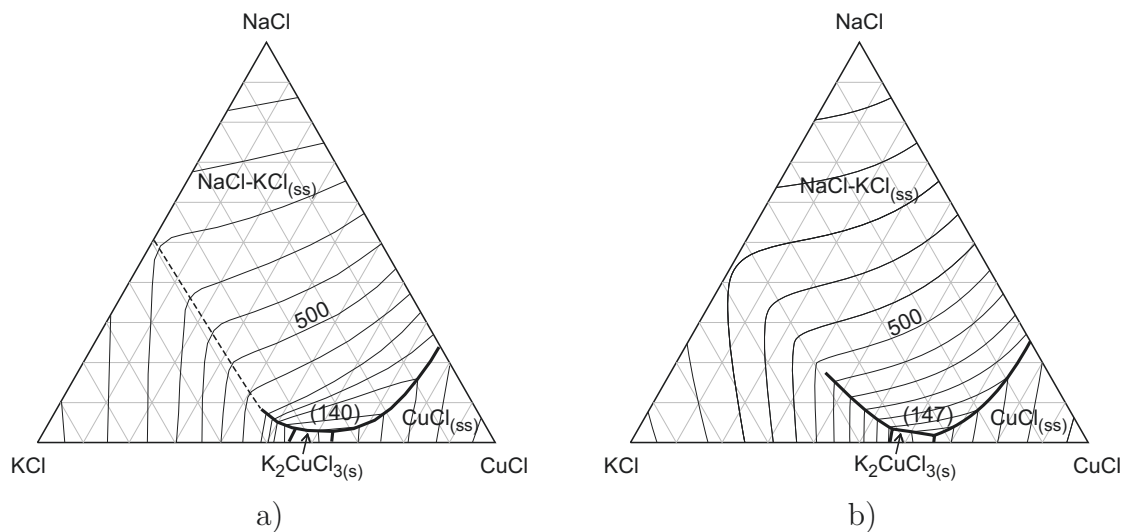


Abbildung 3.17: Berechnete Liquidusfläche im ternären System NaCl-KCl-CuCl im Vergleich mit Daten von [VKZ78]

a) nach Daten aus thermischer Analyse [VKZ78]

b) berechnet nach dem Modell

Dreieckskoordinaten - Gibbs-Dreieck mol %, Temperatur in °C, Isothermen mit  $\Delta T = 50$  K, Zahlen in Klammern ( ) sind Eutektika

### Ternäre Systeme (Alk-Cl+Alk'-Cl)-CuCl<sub>2</sub>

Das Schmelzdiagramm LiCl-KCl-CuCl<sub>2</sub> wurde bereits von [ØFØ78] mit dem Modell einer regulären Lösung nach Optimierung der Phasenübergangsdaten von [sTHØ78] ohne Rücksicht auf CuCl<sub>2</sub>-Zersetzung und das Vorhandensein von K<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> beschrieben. In dieser Arbeit wurden die Phasenübergangsdaten für die Mischungen LiCl-CuCl<sub>2</sub>, KCl-CuCl<sub>2</sub> und LiCl-KCl-CuCl<sub>2</sub> unter Berücksichtigung der CuCl<sub>2</sub>-Zersetzung als die Phasenübergangsdaten für CuCl-haltige Systeme betrachtet. Im Bereich hoher Temperaturen und hoher CuCl<sub>2</sub>-Konzentrationen führt es im Vergleich mit [ØFØ78] zu merklichen Abweichungen (Abb. 3.18).

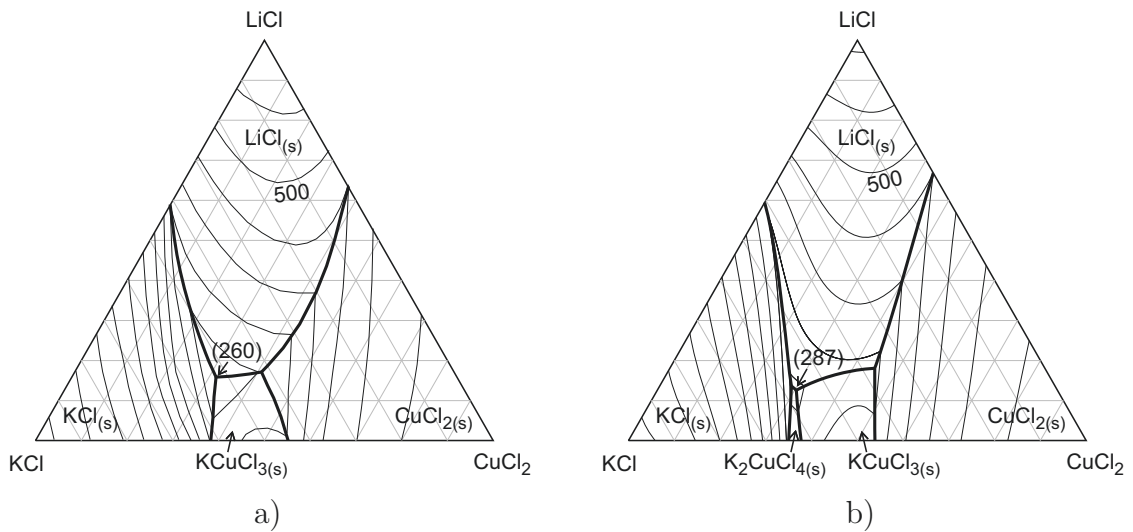
Nach dem berechneten Phasendiagramm soll das ternäre Eutektikum bei 287 °C liegen. Das von [sTHØ78] angegebene ternäre Eutektikum bei 260 °C ist nach unserem Modell eine andere Phasenumwandlung [Schmelze+LiCl+CuCl+K<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>] → [Schmelze+LiCl+KCl+K<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>] aufgrund der Zersetzung von CuCl<sub>2</sub>.

Die Systeme LiCl-NaCl-CuCl<sub>2</sub> und NaCl-KCl-CuCl<sub>2</sub> wurden u.W. nicht experimentell untersucht. Deren Phasendiagramme wurden anhand der mit binären Randsystemen evaluierten thermodynamischen Daten berechnet und sind in Abb. 3.19 a) und b) dargestellt.

### Ternäre Systeme (Alk-Cl)-CuCl-CuCl<sub>2</sub>

Für die thermodynamische Beschreibung der Systeme LiCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> und NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> wurden nur die mit den jeweiligen binären Randsystemen optimierten Daten verwendet. Die berechneten Zustandsdiagramme sind in Abbildung 3.20 a) und b) dargestellt.

Für diese Systeme liegen nur die aus den untersuchten binären Phasendiagrammen LiCl-CuCl<sub>2</sub> und NaCl-CuCl<sub>2</sub> als ternäre Eutektika interpretierten Phasenumwandlungen vor [sTHØ78, VS70]. Gemäß den binären Phasendiagrammen in Abb. 3.8 und Abb.

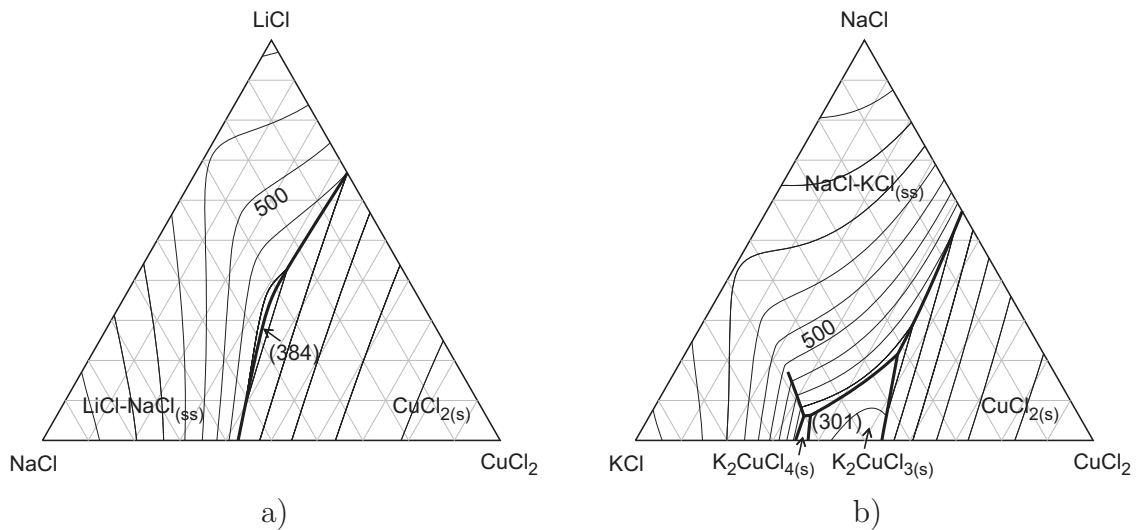


Abbildungung 3.18: Berechnete Liquidusfläche im ternären System LiCl-KCl-CuCl<sub>2</sub> im Vergleich mit Daten von [sTHØ78]

a) nach Modellangaben von [sTHØ78]

b) berechnet nach dem Modell

Dreieckskoordinaten - Gibbs-Dreieck mol %, Temperatur in °C, Isothermen mit  $\Delta T = 50$  K, Zahlen in Klammern ( ) sind Eutektika



Abbildungung 3.19: Berechnete Liquidusflächen in ternären Systemen LiCl-NaCl-CuCl<sub>2</sub> und NaCl-KCl-CuCl<sub>2</sub>

a) System LiCl-NaCl-CuCl<sub>2</sub>

b) System NaCl-KCl-CuCl<sub>2</sub>

Dreieckskoordinaten - Gibbs-Dreieck mol %, Temperatur in °C, Isothermen mit  $\Delta T = 50$  K, Zahlen in Klammern ( ) sind Eutektika

3.11 erstarrt das System LiCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> bei 348 °C (ternäre  $t_{\text{eut.}}$ , Abb. 3.20, a) und das System NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> bei 284 °C (ternäre  $t_{\text{eut.}}$ , Abb. 3.20, b).

Das ternäre System KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> wurde ausreichend von [FG52a] untersucht (Abb. 3.21, a). Im System bilden sich drei Zwischenverbindungen K<sub>2</sub>CuCl<sub>3</sub>, KCuCl<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>.

Das nach dem Modell berechnete Phasendiagramm stimmt mit dem von [FG52a] angegebenen Diagramm nicht überein (Abb. 3.21). Der Grund für die Abweichung

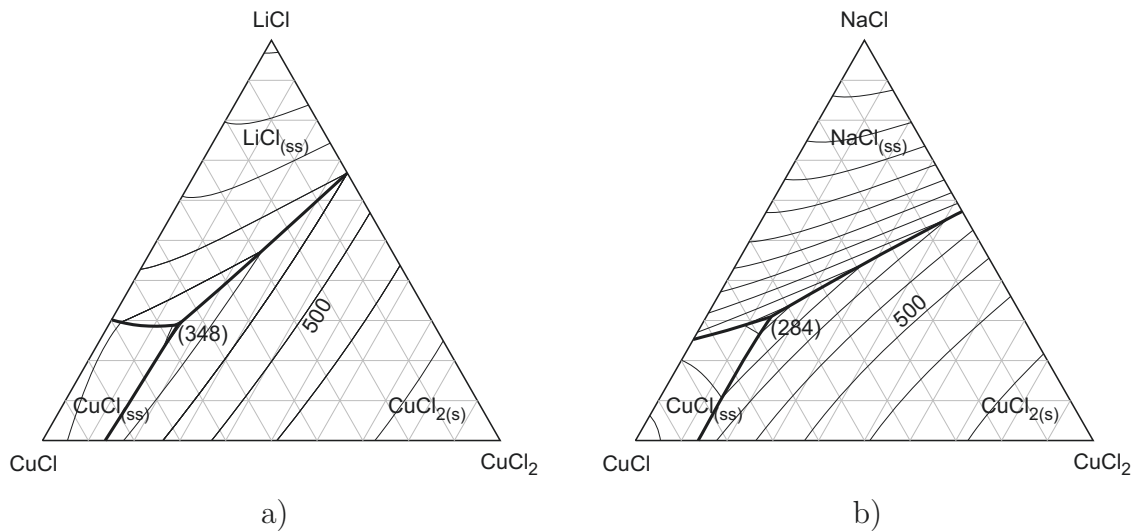


Abbildung 3.20: Berechnete Liquidusflächen in ternären Systemen LiCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> und NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>

a) System LiCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>

b) System NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>

Dreieckskoordinaten - Gibbs-Dreieck mol %, Temperatur in °C, Isothermen mit  $\Delta T = 50$  K, Zahlen in Klammern ( ) sind Eutektika

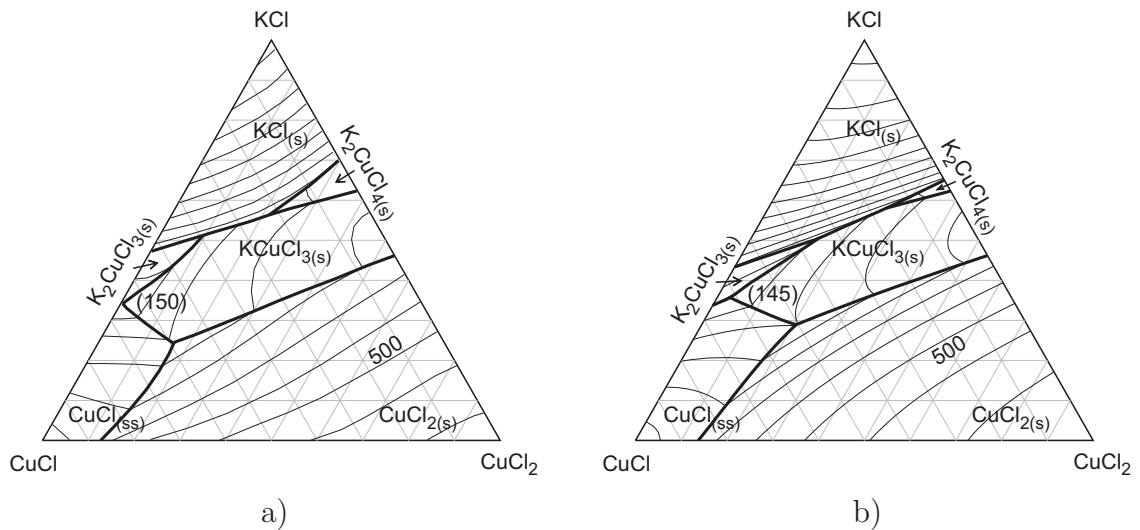


Abbildung 3.21: Berechnete Liquidusfläche im ternären System KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> im Vergleich mit Daten von [FG52a]

a) nach Daten aus DTA-Untersuchungen [FG52a]

b) berechnet nach dem Modell

Dreieckskoordinaten - Gibbs-Dreieck mol %, Temperatur in °C, Isothermen mit  $\Delta T = 50$  K, Zahlen in Klammern ( ) sind Eutektika

liegt vor allem in der Auslegung der Randsysteme KCl-CuCl (Abb. 3.7, [FG52a] vs. Modell) und KCl-CuCl<sub>2</sub> (Abb. 3.12, [SH70] vs. Modell), die beträchtliche Abweichungen mit dem Modell dieser Arbeit aufweisen. Weitere Abweichungen kommen als Resultat des von [FG52a] nicht berücksichtigten Oxidgehalts (bis zu 3 mol %) in dem System zustande.

Um das System KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> genauer beschreiben zu können, wurden die binären Exzess-Funktionen der Schmelzen KCl-CuCl<sub>2</sub> und CuCl-CuCl<sub>2</sub> sowie die thermo-

dynamischen Daten für CuCl<sub>2(l)</sub> mit den von [FG52a] angegebenen Cl<sub>2</sub>-Gleichgewichts-partialdrücken (Abb. 3.22, a) und Phasenübergangseffekten unter Berücksichtigung der Bildung von CuO-haltigen Verbindungen wie CuO, Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> und K<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub><sup>9</sup>, also auch der damit korrigierten Zusammensetzungen der untersuchten Proben, weiter verfeinert.

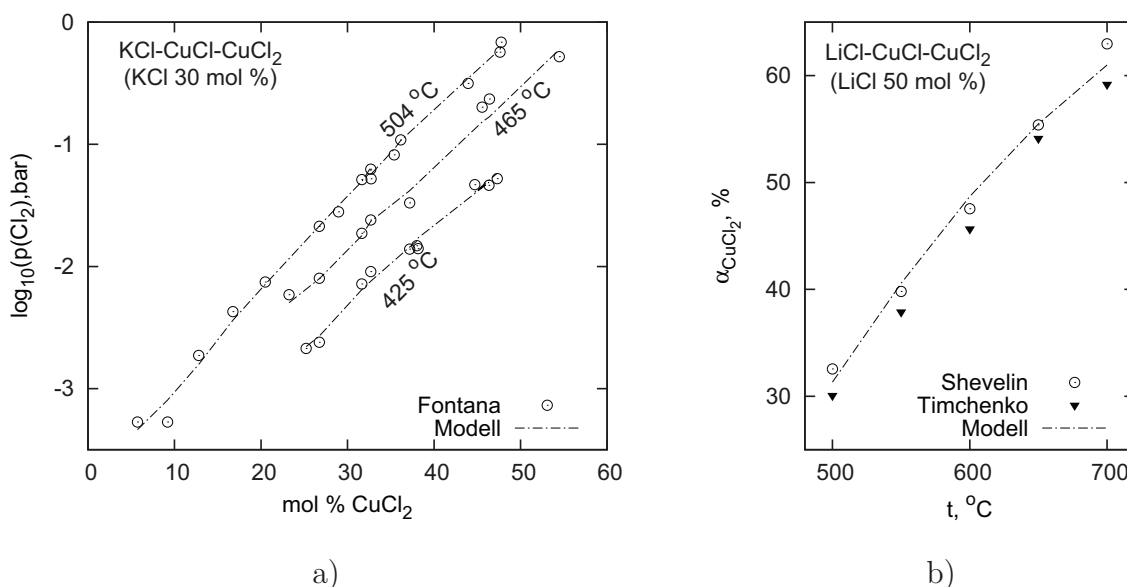


Abbildung 3.22: a) nach dem Modell berechnete Chlordrücke im ternären System KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (KCl 30 mol %) im Vergleich mit Daten von [FG52a] b) nach dem Modell berechnete Temperaturabhängigkeit des Zersetzungsgrades  $\alpha_{\text{CuCl}_2}$  im System LiCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (LiCl 50 mol %) unter Cl<sub>2</sub>-Atmosphäre bei  $P = p(\text{Cl}_2) = 1$  bar im Vergleich mit Daten von [SMYB03, Tim83]

Die experimentellen Daten mit starken Widersprüchen zu anderen Quellen wurden kritisch betrachtet. Zum Beispiel wurden die mittels N<sub>2</sub>-Wärmeleitfähigkeitsdetektors quantifizierten Chlorpartialdrücke über den (Alk-Cl)-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelzen nach [RK68a] im Vergleich zu den mit titrimetrischer Analyse bestimmten Chlorpartialdrücken nach [FG52a] als weniger genaue Angaben angesehen und für die Modell-Parametrisierung nicht verwendet.

Bei den Zersetzungsversuchen von [SMYB03, Tim83] waren die Kontaktzeiten zwischen den geschmolzenen Mischungen (LiCl-NaCl-KCl)-CuCl<sub>2</sub> und Chloratmosphäre für die Gleichgewichtseinstellung ohne Rühren offensichtlich zu kurz (< 60 min). Die aus den widersprüchlichen Versuchen resultierenden Zersetzungsgrade sind im Vergleich zu dem Modell entsprechend auf 5...30 rel. % unterbewertet. Für Systeme mit schwachen Komplex-Wechselwirkungen wie LiCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> wird aber eine verhältnismäßig gute Korrelation mit dem Modell beobachtet. Als Beispiel wurden die berechneten Zersetzungsgrade  $\alpha_{\text{CuCl}_2}$  für das System LiCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> im Vergleich mit experimentellen Daten von [SMYB03, Tim83] zusammengestellt (Abb. 3.22, b).

Andere experimentelle Daten, wie Chlorpartialdrücke über der KCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze nach [BSØ90] oder EMK der galvanischen Ketten  $/t_1/\text{Glaskohlenstoff}, \text{Cl}_{2(g)}|(\text{LiCl-NaCl-KCl})\text{-CuCl}_{2(l)}|\text{Cl}_{2(g)}, \text{Glaskohlenstoff}/t_2/$  nach [TG79], wurden wegen der ungenügenden Beschreibung der experimentellen Bedingungen<sup>10</sup> aussortiert.

<sup>9</sup>Bildung von K<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub> ist nur bis ca. 450 °C möglich

<sup>10</sup>ohne die Menge an durch CuCl<sub>2</sub>-Zersetzung gebildeten Kupfer(I)-chlorid können die experimen-

Im Vergleich zu den Systemen LiCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> und NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> hat das System KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> nach dem Modell drei durch Doppelsalze getrennte Erstarrungsbereiche: das Subsystem CuCl-KCuCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub> hat eine Erstarrungstemperatur von 239 °C, das Subsystem KCl-K<sub>2</sub>CuCl<sub>3</sub>-KCuCl<sub>3</sub> - 211 °C und im Zwischenbereich K<sub>2</sub>CuCl<sub>3</sub>-KCuCl<sub>3</sub>-CuCl - 145 °C. In Abbildung 3.23 wird dies als Phasendiagramm mit Liquidusflächen und Erstarrungsbereichen, wie es nach dem Modell berechnet wurde, dargestellt.

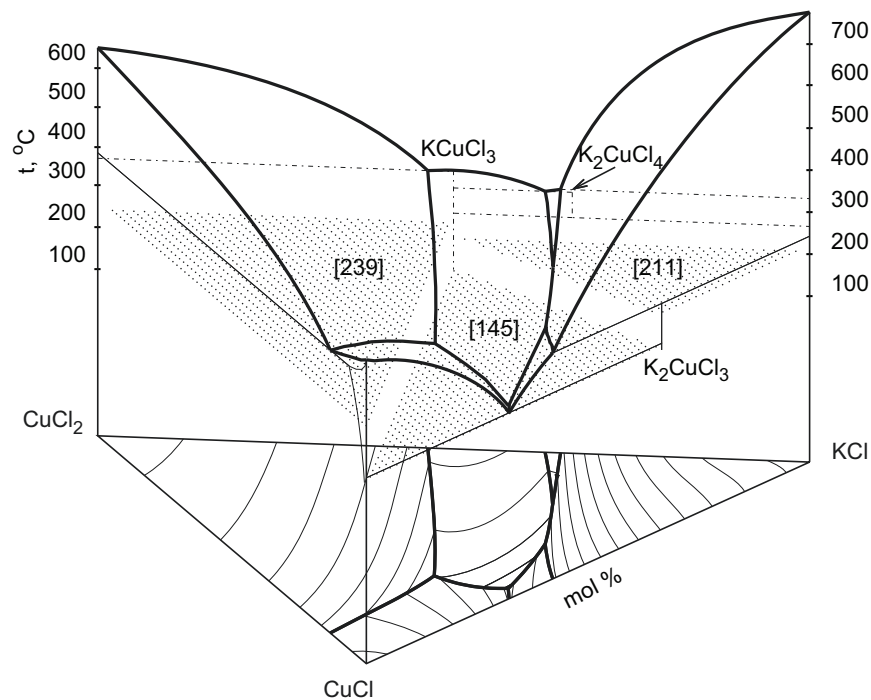


Abbildung 3.23: Berechnetes Phasendiagramm des Systems KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (Ansicht mit Liquidus- und Solidusflächen)

Zahlen in Klammern [ ] sind Erstarrungstemperaturen

Dreieckskoordinaten - Gibbs-Dreieck mol %, Temperatur in °C, Isothermen mit  $\Delta T = 50$  K

\*\*\*

Trotz der oben genannten Unzulänglichkeiten lassen sich mit dem entwickelten Modell thermodynamisch konsistent die meisten experimentellen Daten aus der Literatur sowie auch Daten aus den Versuchen dieser Arbeit im Temperaturintervall von 200 bis 500 °C beschreiben.

## Kapitel 4

### Untersuchungen zur CuO-Löslichkeit in kupferchloridhaltigen Schmelzen und der Stabilität von Oxidchloriden des Kupfers

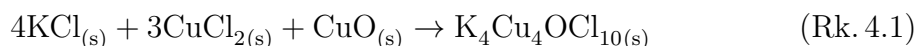
Für das Verständnis der am Deacon-Prozess beteiligten Reaktionen ist der Oxidgehalt der Schmelzen und die Bildung und Zersetzung von festen Oxidchloriden des Kupfers wesentlich. Beides wurde bisher nur ungenügend untersucht. Mit eigenen Experimenten sollte der Kenntnisstand hierzu erweitert werden und insbesondere die thermodynamischen Bildungsdaten für  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  und  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  ermittelt werden.

#### 4.1 Präparation von $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ und $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$

$\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ : Kupfer(II)-oxidchlorid wurde unter Argonatmosphäre bei 350 °C mit einer Reaktionszeit von 24 h aus dem Gemisch von fein gemahlenem Kupfer(II)-chlorid und CuO nach [KFB02] hergestellt. Das braune, feinkörnige Präparat wies laut P-XRD-Analyse (Abb. A(F).1, S. 133) keine Nebenbestandteile auf. Die Raman-Spektren von dem Präparat zeigten eine schmale Bande bei 539.0  $\text{cm}^{-1}$  und eine breitere bei 501.4  $\text{cm}^{-1}$  (Abb. A(F).3, S. 134).

$\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ : Eine Präparationsmethode für  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  wurde in [BB72] beschrieben. Entsprechend diesem Verfahren werden grobe  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  Kristalle aus einer geschmolzenen Mischung der Salze  $\text{K}_2\text{CuCl}_4$  und CuCl bei  $\approx 260\ldots 320$  °C<sup>1</sup> durch CuCl-Oxidation unter Sauerstoff-Atmosphäre ( $p(\text{O}_2) = 1$  bar) bei langsamer Abkühlung erhalten.

In dieser Arbeit wurde  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  nach einer Festkörperreaktionsmethode aus fein gemahlenen KCl und  $\text{CuCl}_2$  sowie frischem CuO bei einem stöchiometrischen Verhältnis  $\text{KCl}/\text{CuCl}_2/\text{CuO} = 4:3:1$  und 200...300 °C unter Argonatmosphäre hergestellt (Rk. 4.1).



Das ganze Gemisch wurde zusammengepresst und bei verschiedenen Temperaturen getempert. Bei 180 °C und der Expositionszeit von 40 h fand Reaktion Rk. 4.1 nicht statt. Bei 200 °C lief die Reaktion in wenigen Stunden ab, sodass nach 3 h eine charakteristische, deutliche Farbveränderung des Gemisches von braun bis weinrot-lila beobachtet wurde. Bei 300 °C verlief die Farbveränderung wesentlich schneller - deutlich in 20...30 min. Das weinrot-lila Präparat wies nach Aufmahlung eine hell-orangene Farbe auf.

<sup>1</sup>Temperatur wurde aus dem KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelzdiagramm sowie aus experimentellen Daten der thermischen  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ -Zersetzung § 4.2.6 abgeschätzt

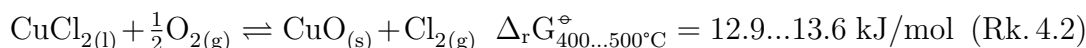
Für weitere Experimente wurde das hergestellte Präparat, wegen der nicht umgesetzten KCl-Kristalle, die man deutlich unter dem Lichtmikroskop oder röntgenografisch nachweisen konnte, mehrmals zermahlen und thermisch behandelt. Das Endpräparat hatte nach der P-XRD-Analyse (Abb. A(F).2, S. 133) keine Nebenbestandteile. Das Raman-Spektrum von  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  wies zwei schmale Banden bei 548.1 und 189.3  $\text{cm}^{-1}$  sowie zwei kleine und breitere Banden bei 1070.5 und 925.2  $\text{cm}^{-1}$  auf (Abb. A(F).3, S. 134).

## 4.2 Untersuchungen zur CuO-Löslichkeit

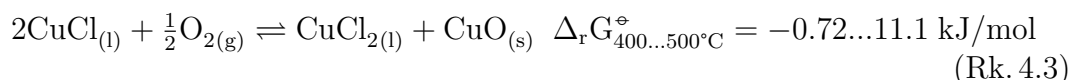
### 4.2.1 Thermodynamische Reaktionsdaten

Die Bildung von festem CuO in kupferchloridhaltigen Schmelzen kann je nach dem Reaktionstyp in zwei Gruppen eingeteilt werden<sup>2</sup>:

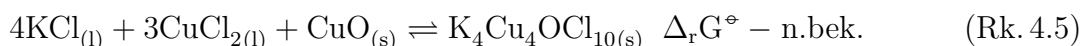
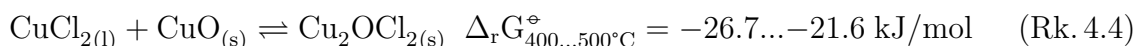
1. ohne Redoxprozess am Kupfer-Kation



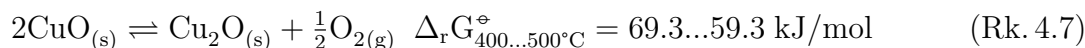
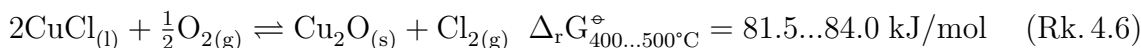
2. und mit Redoxprozess am Kupfer-Kation.



In der Schmelze kann Kupfer(II)-oxid durch Reaktion mit Schmelzenkomponenten weitere feste Oxidverbindungen, wie  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  (in Anwesenheit von  $\text{CuCl}_2$ , Rk. 4.4) oder  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  (in Anwesenheit von KCl und  $\text{CuCl}_2$ , Rk. 4.5), bilden:



Die simultane Bildung von festem  $\text{Cu}_2\text{O}$  ist in den Schmelzen auch mit hoher CuCl-Aktivität wenig wahrscheinlich:



Im Vergleich zu den festen Oxidverbindungen ist die thermodynamische Abschätzung der Triebkraft der Sauerstoffabsorption für die mit Oxidverbindungen ungesättigten Schmelzen bzw. des entstehenden Gleichgewichtes zwischen  $\text{O}_2$  und der Schmelze, wegen der unzureichenden Löslichkeitsdaten, nicht möglich.

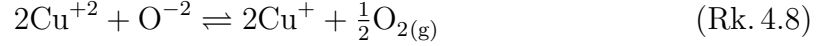
---

<sup>2</sup>thermodynamische Daten für Gase und kupferhaltige Verbindungen wurden hier aus Tabellen A(T).2, S. 127 und A(T).4, S. 129 entnommen



## 4.2.2 Auswertung der Literatur

Alle Angaben zur Löslichkeit von Kupferoxiden (insbesondere von CuO) in Salzschnmelzen sind sehr unsicher. Dies liegt an dem Redoxgleichgewicht [Del59, Che97].



Aus Potentialmessungen an Cu|Cu<sub>2</sub>O-Elektroden leitete Laitinen und Bhatia [LB60] eine Löslichkeit für Cu<sub>2</sub>O in einer kupferchlorid-freien LiCl-KCl-Schmelze bei 400...500 °C von 0.2 mol % ab.

Für die kupferchloridhaltigen Schmelzen sind die als CuO-Löslichkeit interpretierten Angaben von [Sør78, FG52b, FG52c, SGSM78, RK67] in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Tabelle 4.1: Aus experimentellen Untersuchungen abgeleitete CuO-Löslichkeit in KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelzen im gegebenen Temperaturintervall

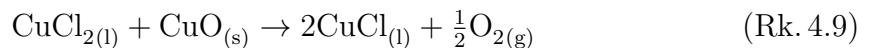
Zusammensetzung, mol %			t, °C	CuO-Löslichkeit, mol %
KCl	CuCl	CuCl <sub>2</sub>		
0.0	100	0.0	500...600	< 1 [Sør78]
30	45	14	398	1.4 <sup>†</sup> [FG52b]
30	65	4	401	1.5 <sup>†</sup> [FG52b]
30	48	21	435	1.6 <sup>‡</sup> [FG52c]
30	45	24	440	1.0 <sup>‡</sup> [FG52c]
30	29	37	405	4.0* [FG52c]
30	37	30	400	3.1* [FG52c]
30	48	21	400	1.5* [FG52c]
10...50	50...90	0...6	370...470	< 0.5* [SGSM78]
0...50	20...70	5...40	350...500	< 1...2* [RK67]

<sup>†</sup> bestimmt aus der Lage eines Knickes in der Abhängigkeit der CuCl-Oxidationsgeschwindigkeit vom CuO-Pauschalgehalt

<sup>‡</sup> aus der Lage eines Knickes in der Abhängigkeit des O<sub>2</sub>-Partialdruckes vom CuO-Pauschalgehalt

\* nasschemisch

Sørli in seiner Arbeit [Sør78] bezweifelt die von [Was03] angegebene, weit über 1 mol % große CuO-Löslichkeit in CuCl-Schmelze und geht von einer vernachlässigbaren Löslichkeit bei Temperaturen bis 700 °C aus. Seine thermoanalytischen Messungen im CuCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO-System und die Differenzen im Vergleich zu dem ursprünglichen CuCl-CuCl<sub>2</sub>-System interpretiert Sørli mit der vollständigen CuO-Zersetzung nach der Reaktion:



Im System KCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO waren die thermischen Effekte jedoch nicht alle in Übereinstimmung mit dieser Annahme [Sør78].

Mit <sup>†</sup> in Tabelle 4.1 wurden die aus der veränderten CuCl-Oxidationsgeschwindigkeit (s. Abb. 2.2, S. 17) und von [FG52b] als Löslichkeitsgrenzen interpretierten Daten gekennzeichnet.

Die mit  $\ddagger$  gekennzeichneten Löslichkeitsgrenzen wurden in dieser Arbeit aus dem Knick in den Abhängigkeiten des  $O_2$ -Partialdruckes über der Schmelze von dem CuO-Gehalt abgeleitet. Abbildung 4.1 gibt eine typische Auftragung mit den Werten von [FG52c] wieder, in der der deutliche Knick als Anzeichen für die Bildung fester Oxidphase angesehen wird. Die Werte liegen hiernach zwischen 1 bis 2 mol % CuO.

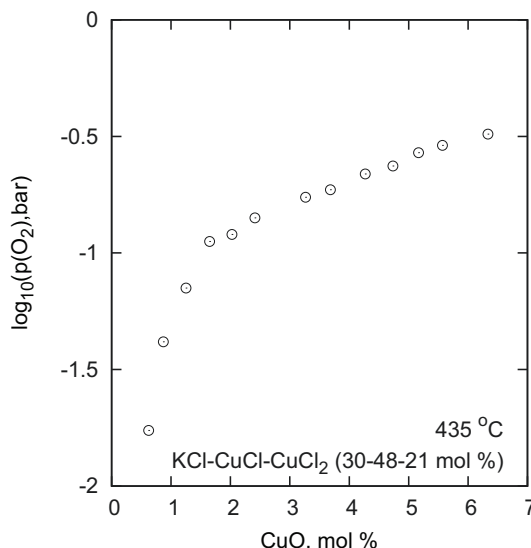


Abbildung 4.1: Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes vom CuO-Gehalt im ternären System KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (30-45-25 mol %) bei 435 °C nach [FG52c]

Die nasschemischen Bestimmungen von [FG52c] nach Filtration der Schmelze über Glaswolle fallen mit 3...8 mol % CuO viel höher aus. Dagegen wiesen die nasschemischen Analysen von den nicht filtrierten Proben unter denselben Bedingungen in den Arbeiten von [SGSM78, RK67] eine im Vergleich zu [FG52c] geringere CuO-Löslichkeit auf.

Die Unstimmigkeiten in den Abschätzungen der CuO-Löslichkeit sowie der thermischen Stabilität der oxidhaltigen Systeme sollten mit nachfolgend beschriebenen Experimenten eingeschränkt werden.

#### 4.2.3 $O_2$ -Titration kupferchlorid-haltiger Schmelze

Ähnlich den Versuchen von [FG52c] wurden kupferchlorid-haltige Schmelzen mit Sauerstoff in der Apparatur (Abb. 4.2) titriert. Dabei konnte die Dynamik des Oxidationsprozesses bei gegebener Temperatur mittels der Systemdruck-Messung verfolgt werden.

Die in Abbildung 4.2 dargestellte Apparatur bestand aus einer in einem Ofen F befindlichen Druckmesszelle C und einer Sauerstoff-Dosiereinheit (G, H, I).

Das Innenvolumen der 150 mm langen Druckmesszelle wurde in drei Temperaturzonen geteilt: Zone-1 mit der Temperatur der Probe bzw. Temperatur des Kupferblockes E, Zone-2 - nahe dem Sensor B und Zone-3 - das mit der Ampulle zum Teil gefüllte Zwischenvolumen, in dem eine Temperaturkontrolle nicht realisierbar war. Die mit Luft gefüllte Ampulle diente auch als eine zusätzliche Isolation vor dem von oben mit einem Ventilator gekühlten Drucksensor B, der nur bis maximal 100 °C einsetzbar war. Zur Vermeidung des Wärmeaustausches zwischen Zone-1 und Zone-2 durch Konvektion wurde Glaswatte im inneren Bereich der Ampulle gestopft (Abb. 4.2, C).

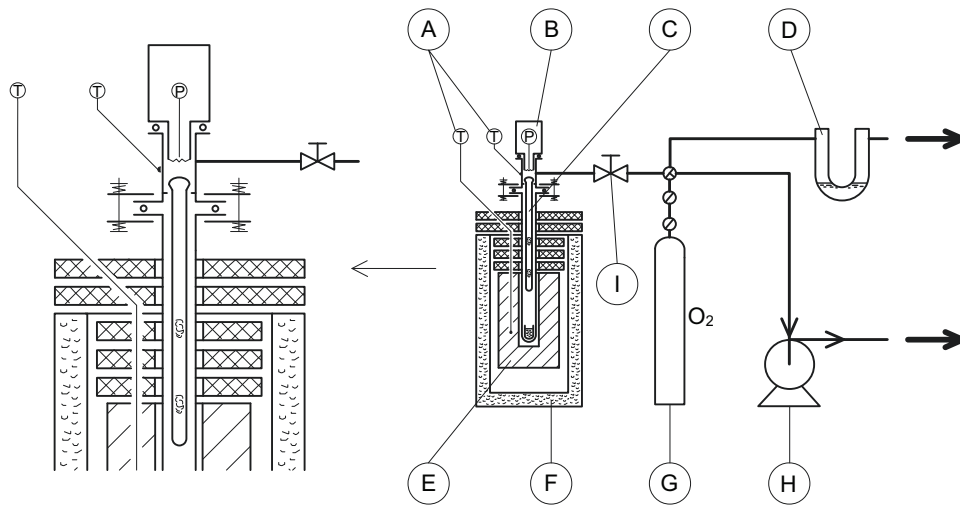


Abbildung 4.2: Apparatur zur O<sub>2</sub>-Titration der kupfer-chlorid-haltigen Schmelzen sowie zur Charakterisierung der thermischen Stabilität von Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> und K<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub>

A - Temperaturmessgeräte P-750 und PCE-T390/K v.l.n.r., B - Druckmessgerät C900 mit piezoresistivem Drucksensor von Tectis, C - dicht geschlossenes mit C900, dickwandiges Reagenzglas aus Quarzglas mit Ampulle innen, D - U-förmiger Gasverschluss mit Si-Öl, E - Cu-Block mit Bohrungen für Reagenzglas und Pt-100 Sensor, F - Rohrofen mit Isolation oben, G - Gasflasche mit O<sub>2</sub>, H - Vakuumpumpe P6D (§ A.7, S. 163,164)

Nach der Überprüfung der Dichtigkeit, bei der der Restdruck nach Evakuierung bei ca. 2...4 mbar in zwei Stunden praktisch unverändert blieb, wurde die Druckmesszelle mit bei 210 °C vorgetrocknetem Calciumoxalat CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei verschiedenen Temperaturen kalibriert. Für den Versuch wurde eine definierte Menge von Calciumoxalat in der vorher evakuierten Apparatur bei ca. 500 °C zersetzt (Rk. 4.10 [Kut97, SSV11]). Die Ergebnisse dieser Kalibration sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.



Tabelle 4.2: Kalibrierung der Druckmesszelle (Apparatur Abb. 4.2) mittels des im Reagenzglas in CO und CaCO<sub>3</sub> zersetzten CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Abhängigkeit des Systemdruckes von der Temperatur

t, °C			P, mbar
Zone-1	Zone-2	Zone-3	
508.8	29.6	269.2	1668
402.3	28.5	215.4	1517
294.4	28.4	161.4	1357
210.9	26.0	118.5	1214

die mit der Kalibration ermittelten Volumina:

$$V_{\text{Zone-1}} = 13.94 \text{ mL}, V_{\text{Zone-2}} = 3.76 \text{ mL},$$

$$V_{\text{Zone-3}} = 2.93 \text{ mL}$$

$$0.09145 \text{ g CaC}_2\text{O}_4$$

Aus den nach Rk. 4.10 zu erwartenden Molzahlen an CO (ideales Gas) und der Temperaturabhängigkeit des Druckes in der Druckmesszelle ließen sich die Volumina von

allen drei Zonen berechnen (Tab. 4.2). Das gesamte, berechnete Innenvolumen der Druckmesszelle betrug ca. 20.6 mL.

Die zu untersuchende Probe wurde ins Reagenzglas in einem kleinen Wägeglas eingelegt und wegen restlicher Feuchte vor der Titration mehrmals bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen (bis 120 °C) evakuiert. Das Trocknen bei hohen Temperaturen betraf nur die Proben, bei denen außer Wasser nichts in die Gasphase übergehen konnte. Das Entwässern mit HCl-Gas war apparativ nicht möglich.

Nach dem Schmelzen unter Vakuum wurde Sauerstoff über Ventil I zur Titration der Probe in das Reagenzglas eingelassen. Zur Entnahme des Gases aus dem Reagenzglas wurde eine Vakuumpumpe H angeschlossen. Der Prozess des Injizierens oder der Entnahme des Gases dauerte nur 2...5 s.

Über die gemessenen Drücke vor und nach dem Injizieren (der Entnahme) und die bekannten Volumina konnte die Änderung der Sauerstoffmenge in der Gasphase bzw. in der kondensierten Phase nach Gl. 4.1 berechnet werden. Bei den Berechnungen wurden auch die Volumina der Probe und des Wägeglases ( $V_{\text{Probe}} = \text{ca. } 4 \text{ mL Probe} + 1 \text{ mL Wägeglas}$ ) berücksichtigt.

$$\Delta n(\text{O}_2) = \frac{\Delta P}{R} \cdot \left[ \frac{(V_{\text{Zone-1}} - V_{\text{Probe}})}{T_{\text{Zone-1}}} + \frac{V_{\text{Zone-2}}}{T_{\text{Zone-2}}} + \frac{V_{\text{Zone-3}}}{(T_{\text{Zone-1}} + T_{\text{Zone-2}})/2} \right] \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Der jeweiligen  $\text{O}_2$ -Zugabe entsprach ein momentaner Anstieg des Systemdruckes, der dann auf einen Gleichgewichtswert zurück fiel. Die Menge des mit der Schmelze aufgenommenen Sauerstoffs in Form der gelösten oder festen Oxidverbindungen (CuO-Gehalt in Suspension) wurde durch den fallenden Druck nach der Zugabe berechnet. Die Menge der zersetzten Oxidverbindungen nach der Entnahme des Gases aus dem Reagenzglas wurde entsprechend aus dem nachfolgenden Druckanstieg (bis zum Gleichgewichtswert) abgeschätzt.

Die Untersuchung der Reaktion zwischen  $\text{O}_2$  und einer CuCl-Schmelze wurde bei einer Temperatur von 427 °C ohne Durchmischen durchgeführt. Die Ergebnisse der schrittweisen Oxidation sind in Form der zeitlichen Veränderungen des Systemdruckes, des CuO-Gehaltes und einer Titrationskurve  $P(\text{O}_2) = f[\text{CuO}]$  in Abbildung 4.3 dargestellt.

Ab einer bestimmten zugegebenen  $\text{O}_2$ -Menge (0.1 mol % CuO) hat sich der Systemdruck von 142 mbar bei weiterer  $\text{O}_2$ -Zugabe nicht verändert, was auf das Fällen einer festen Verbindung (konstante thermodynamische Aktivität = 1) deutete. Die entstehende feste Phase wurde nicht untersucht<sup>3</sup>.

Der Versuch wurde mit einer KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze (50-25-25 mol %) bei 400 °C wiederholt. Der analoge Titrationsverlauf wies eine Sättigung bei dem Systemdruck von 38 mbar und dem dazu entsprechenden CuO-Gehalt von ca. 1.17 mol % (Abb. 4.4) auf.

Bei der Wiederholung solcher Titrationsversuche mit einer CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze und deutlich höher angelegten  $\text{O}_2$ -Drücken wurde eine Blockierung der Schmelzenoberfläche durch einen optisch erkennbaren, matten Oxidfilm beobachtet. In der Messung selbst machte sich dies durch einen extrem langsamen Abfall des  $\text{O}_2$ -Druckes bemerkbar (als Beispiel s. Abb. 4.5, 15...29 h).

Bei der Entnahme der Gasphase aus dem System trat diese Blockierung nicht auf, da dann das Gleichgewicht über  $\text{O}_2$ -Entwicklung aus der Schmelze heraus erreicht wird

<sup>3</sup>nach dem Modell konnte sich in der CuCl-Schmelze, wegen der geringen CuCl<sub>2</sub>-Aktivität, nur CuO<sub>(s)</sub> bilden

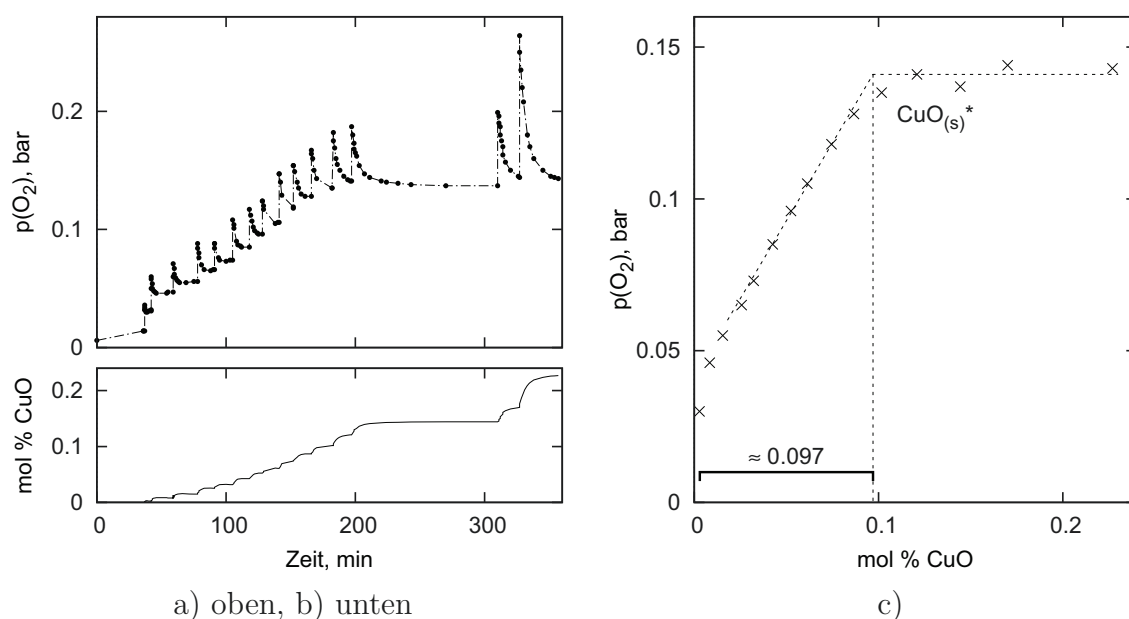


Abbildung 4.3: Verlauf der stufenweisen  $O_2$ -Titration von CuCl-Schmelze bei  $427^\circ C$  (Tab. A(T).9, S. 134)

a) zeitliche Veränderung des  $O_2$ -Partialdruckes bei der  $O_2$ -Zugabe

b) berechneter CuO-Pauschalgehalt in 14.85 g Suspension/Schmelze

c) Abhängigkeit des  $O_2$ -Partialdruckes vom CuO-Pauschalgehalt (unterbrochene Linie - Hilfslinie)

\* - nach dem Modell

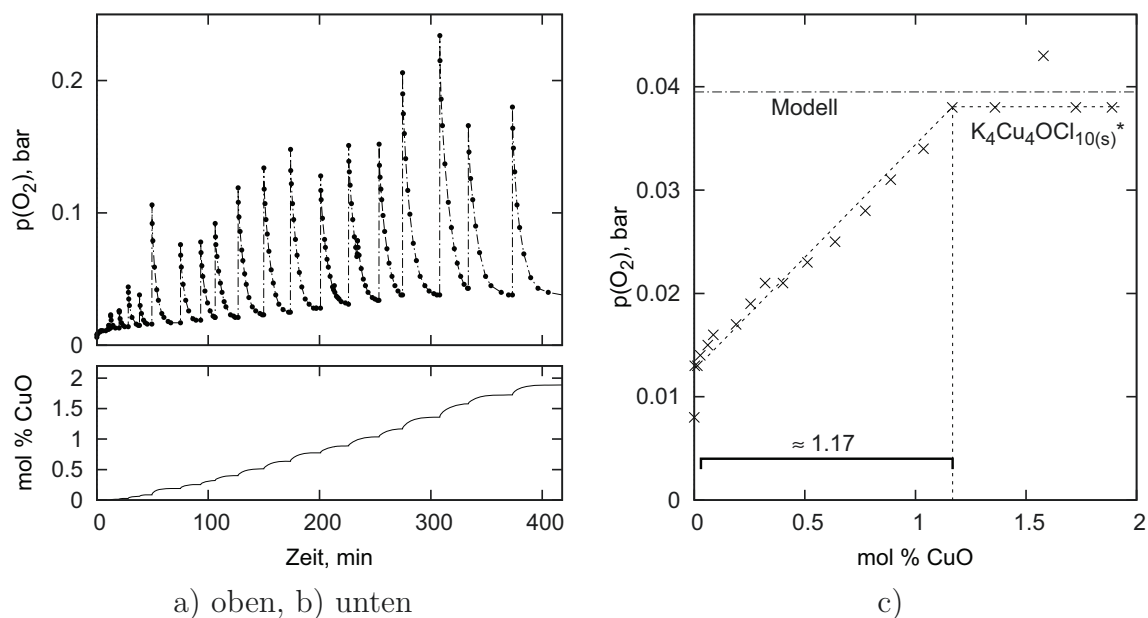


Abbildung 4.4: Verlauf der stufenweisen  $O_2$ -Titration von KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze (50-25-25 mol %) bei  $400^\circ C$  (Tab. A(T).10, S. 135)

a) zeitliche Veränderung des  $O_2$ -Partialdruckes bei der  $O_2$ -Zugabe

b) berechneter CuO-Pauschalgehalt in 12.00 g Suspension/Schmelze

c) Abhängigkeit des  $O_2$ -Partialdruckes vom CuO-Pauschalgehalt (unterbrochene Linie - Hilfslinie)

\* - nach dem Modell

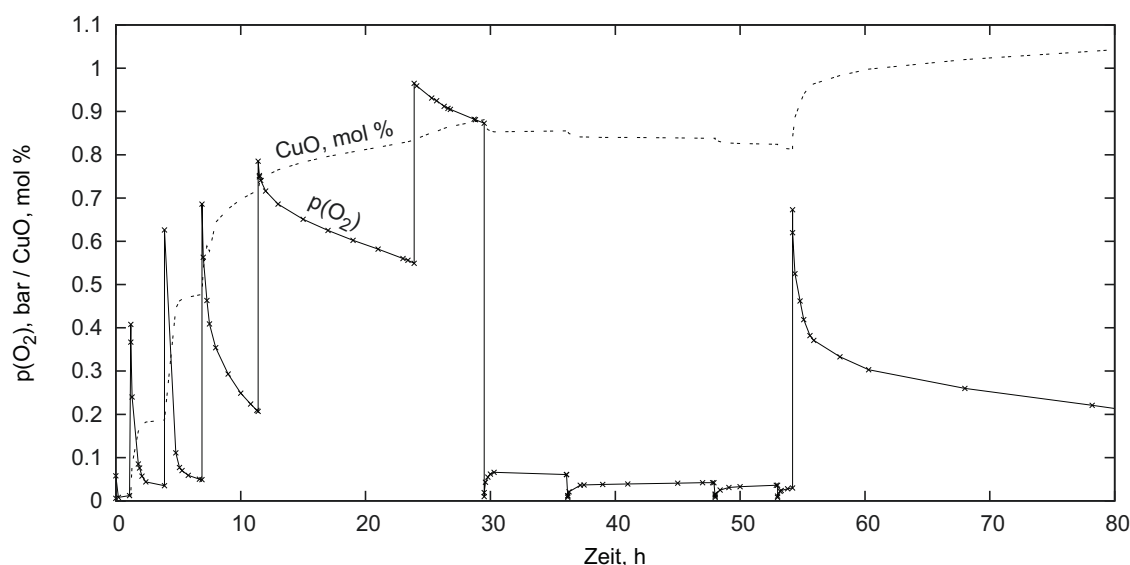


Abbildung 4.5: Zeitliche Veränderung des  $O_2$ -Partialdruckes und berechneten CuO-Pauschalgehaltes bei der stufenweisen  $O_2$ -Zugabe zur CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze (CuCl<sub>2</sub> 13 mol %, 8.00 g Schmelze) bei 424 °C (Tab. A(T).11, S. 136)

(Abb. 4.5, 29 h). Bei den weiteren Entnahmen der Gasphase (s. 36 h, 48 h und 53 h) veränderte sich der aus der Schmelze entstehende  $O_2$ -Druck von 66 mbar bis zu 36 mbar<sup>4</sup>. Diese Abnahme konnte mit der mit  $O_2$ -Freisetzung veränderten Schmelzenzusammensetzung erklärt werden. Bei der weiteren  $O_2$ -Zugabe (s. 54 h) war die Blockierung dann nach den ersten 2...3 h (zw. 60 und 80 h) wieder zu erkennen.

Dieses Verhalten spricht für das diffusions-limitierende Stadium<sup>5</sup> der CuCl-Oxidation in Abwesenheit des Chlorwasserstoffs bei hohen  $O_2$ -Drücken und offensichtlich für den erschwerten Transport des chemisch gebundenen Sauerstoffes von der Oberfläche in die Schmelzentiefe.

#### 4.2.4 Hochtemperatur-Filtration und CuO-Analyse

Für eine direkte Untersuchung der CuO-Löslichkeit in CuCl<sub>2</sub>-haltigen Schmelzen wurde eine einfache Apparatur für die Hochtemperatur-Schwerkraftfiltration der geschmolzenen Mischungen aufgebaut (Abb. 4.6).

Die zu untersuchenden CuO-haltigen Proben wurden in Form der festen Mischungen aus den entsprechenden Metallchloriden (KCl, CuCl und CuCl<sub>2</sub>) und Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>, dass sich schneller als CuO löst, vorbereitet (Tab. 4.3). Am Anfang des Versuches befand sich die Probe im Reagenzglas F. Eine unter dem Reagenzglas stehende Glasfritte E befand sich in dem temperierten Filterraum D. Vor dem Versuch wurde die Luftatmosphäre in beiden geschlossenen Reagenzgläsern D und F durch Ar ersetzt. Die Salzmischung im geschlossenen Reagenzglas F wurde nach dem Schmelzen im Laufe von zwei Stunden ständig mit einem Glasstab gerührt. Nach dem Rühren wurde das Reagenzglas F mit dem Glasstab durchstochen. Die Suspension floß durch die Fritte E ins Auffangsreagenzglas D. Nach 20...30 min Filtration blieb am Filter der schmelzen-

<sup>4</sup>nach dem Modell soll der  $O_2$ -Druck über der Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2(s)</sub>-haltigen Schmelze bei gegebener Temperatur ca. 10 mbar sein

<sup>5</sup>Reaktion nullter Ordnung

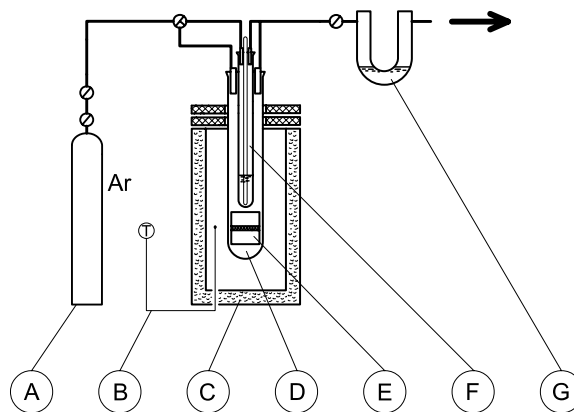


Abbildung 4.6: Apparatur für die Hochtemperatur-Filtration der Schmelze

A - Gasflasche mit Ar, B - Temperaturmessgerät P-750 (Tab. A(T).36, S. 163), C - Rohrofen mit Isolation oben, D - Auffangsreagenzglas, E - Glas-Filter "Schott Duran" mit Porengröße von 16...40  $\mu\text{m}$ , F - Reagenzglas mit dem Glasstab innen für die Vorbereitung der CuO-Suspension, U-förmiger Gasverschluss mit Si-Öl

feuchte Feststoff zurück.

Tabelle 4.3: Ausgangsmischungen KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> für die Hochtemperatur-Filtration

№	Ausgangsmischung, g				t, °C
	KCl	CuCl	CuCl <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub>	
1.	6.92	4.07	1.92	1.70	435
2.	6.08	-	6.41	3.87	445
3.	-	3.68	3.56	3.87	430
4.	-	5.25	1.10	3.56	460

Das Filtrat und die zurückgebliebene Mischung aus der Schmelze und dem Feststoff wurden schnell abgekühlt und mit Säure-Base-Titration unter Ar-Atmosphäre auf Oxid-Gehalt analysiert<sup>6</sup>.

In Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse dieser Analyse aufgelistet. Die Zusammensetzungen der untersuchten Mischungen wurden speziell, um die von [Sør78, FG52c] ermittelten Oxidlöslichkeiten im ternären System KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> reproduzieren zu können, ausgewählt. Für den Vergleich mit den Literaturdaten wurden die Systemgehalte der Proben auf mol % umgerechnet.

Die Mischung № 1 mit einem CuO-Pauschalgehalt von 8.8 mol % sollte der Zusammensetzung des "11G"-Systems, mit der von [FG52c] angegebenen CuO-Löslichkeit von 6.2 mol %, entsprechen. Den Mischungen № 2...4 entsprachen die Systeme "73B", "43N" und "39O" nach [Sør78] mit der infolge der vollständigen CuO-Zersetzung vermuteten Schmelzenhomogenität bei eingesetzten 20 mol % CuO.

Nach der Schwerkraftfiltration konnten die Verhältnisse zwischen den Mengen des Filtrats und des Rückstandes, wegen der in dem Feststoff und in der volumenösen Fritte zurückgebliebenen Schmelze, nicht quantitativ bestimmt werden. Es wurde jedoch festgestellt, dass die Probe №2 der Zusammensetzung KCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO (24-56-20 mol

<sup>6</sup>Methode zur Bestimmung von CuO s. § A.8, S. 164

Tabelle 4.4: Analysierte CuO-Konzentration in den Filtraten und Rückständen nach der Hochtemperatur-Filtration verschiedener KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>-Mischungen (CuO-Gehalt der Mischungen aus Tab. 4.3 wurde auf mol % umgerechnet)

№	Ausgangsmischung, mol %				t, °C	CuO, mol %	
	KCl	CuCl	CuCl <sub>2</sub>	CuO		Filtrat	Rückstand
1.	27.3	44.2	19.6	8.8	435	≤1.26±0.08	28.6±0.1
2.	24.0	-	56.0	20.0	445	≤1.40±0.09	-
3.	-	40.0	40.0	20.0	430	≤1.39±0.15	19.0±0.1
4.	-	57.0	24.6	18.4	460	≤0.63±0.08	19.5±0.1

pro Versuch 13 g Mischung

Glas-Fritte 16...40 µm

%) nach der thermischen Behandlung nur aus flüssiger Phase bestand. Der resultierende CuO-Gehalt in dem Filtrat von 1.4 mol % ist nur durch die fast vollständige CuO-Zersetzung bis O<sub>2</sub> erklärbar. Bei den anderen Proben blieb ein Großteil von CuO in dem Rückstand zurück.

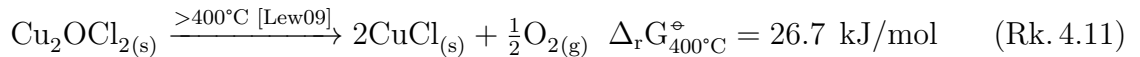
Während des Versuches konnten sich die Zusammensetzungen der untersuchten Systeme auch wegen der CuCl<sub>2</sub>-Zersetzung stark verändern. Bei den Mischungen № 1, № 3 und № 4 könnte man jedoch annehmen, dass das Schmelzen dieser drei Mischungen, wegen der geringen Cl<sub>2</sub>-Gleichgewichtspartialdrücke (maximal 0.03 bar), ohne Cl<sub>2</sub>-Bildung verlief. Die Mischung № 2 dagegen besaß beim Schmelzen, wegen des anfangs fehlenden CuCl, einen sehr hohen Cl<sub>2</sub>-Partialdruck. Die Abschätzung ergibt eine Zersetzung von 0.5 g CuCl<sub>2</sub> (von 6.4 g CuCl<sub>2</sub> beim Cl<sub>2</sub>-Enddruck von 1 bar).

#### 4.2.5 Thermischer Zerfall von Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>

Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> ist eine Zwischenverbindung, die sich während der CuCl-Oxidation in CuCl<sub>2</sub>-haltigen Schmelzen unter bestimmtem Sauerstoffpartialdruck bilden kann. Sie ist auch als Mineral Melanothallit bekannt. Eine thermische Zersetzung von Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> in einer geschlossenen Zelle sollte die bis jetzt nicht genügend untersuchten thermodynamischen Eigenschaften sowie das Verhalten in einer CuCl<sub>2</sub>-haltigen Schmelze klären.

Der Verlauf der Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>-Zersetzung ist aus Arbeiten von [Lew09, FLT10, SL72, NFK11, SLB04, Lud10, RS69c] bekannt.

Nach [Lew09, FLT10, SL72] bleibt Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> unter Ar-Strom bis 402 °C stabil (Rk. 4.11).

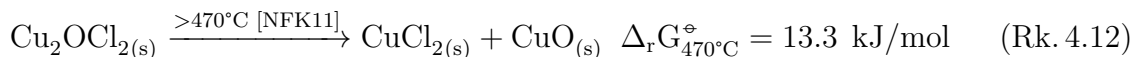


Damit die Zersetzung bei ca. 400 °C eintritt, muss der O<sub>2</sub>-Druck nach den thermodynamischen Daten von [Par08] sehr klein gehalten werden (z.B. Ar-Spülung, p(O<sub>2</sub>) < 0.07 mbar). Eine merkliche Zersetzung unter Ar-Strom passiert ab 465 °C und endet bei 553 °C [Lew09, FLT10, SL72].

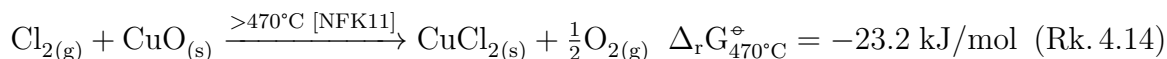
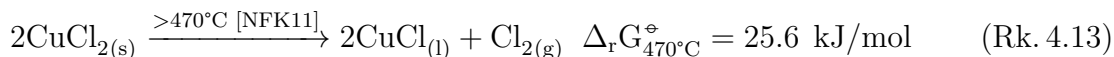
Die Analysen von getemperten Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>-Proben haben gezeigt, dass die O<sub>2</sub>-Freisetzung nach Rk. 4.11 selbst bei 700 °C unter Argon-, Stickstoff- oder Luft-Atmosphäre nicht vollständig bis zu dem oxidfreien System verläuft. Als Rest wurde nach der Zer-



setzung oft Kupfer(II)-oxid<sup>7</sup> als Produkt der Reaktion Rk. 4.12 nachgewiesen.



Aus diesem Grunde wurde in der Arbeit von [NFK11] ein  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ -Zersetzungsmechanismus vorgestellt, bei dem Sauerstofffreisetzung nach Rk. 4.14 verläuft. Die  $\text{Cl}_2$ -Bildung sollte vor der Sauerstoffausscheidung auftreten, also zunächst Rk. 4.12 und dann Rk. 4.13, Rk. 4.14.



Die massenspektroskopischen Messungen von [Lew09, SLB04] weisen dagegen auf eine Sauerstofffreisetzung in Abwesenheit von Chlor hin und stellen das von [NFK11] vorgeschlagene  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ -Zersetzungsmechanismus in Frage.

Die Bestimmung der thermischen Stabilität wurde in dieser Arbeit mit der in Abbildung 4.2 dargestellten, Apparatur durchgeführt. Die Probe von  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  wurde, um restliche Feuchte und Hydroxidchlorid zu entfernen, 2...3 h bei Raumtemperatur und später 20 min bei 350 °C unter Vakuum (2...3 mbar abs.) gehalten.

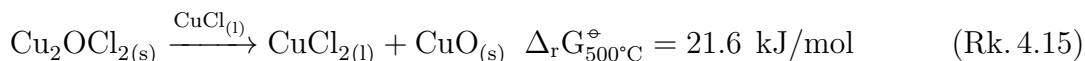
Die Messungen des Zersetzungsdruckes, in denen Sauerstoff als Hauptkomponente der aus  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  herausgebildeten Gasphase anfällt, wurden hauptsächlich während der kontinuierlichen Erwärmung der zu untersuchenden Probe durchgeführt. Die Druckmessungen während der Abkühlung der Probe wurden, wegen eventueller kinetischer Hemmungen, als nicht sinnvoll betrachtet und daher nicht mitgeteilt.

Die Menge des Sauerstoffs in der Gasphase bzw. der  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ -Zersetzungsgrad  $\alpha_{\text{Cu}_2\text{OCl}_2}$  wurden mit dem zuvor durch Kalibration ermittelten Gesamtvolumen der geschlossenen Druckmesszelle berechnet.

Die Ergebnisse der thermischen Behandlung der verschiedenen  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ -Einwaagen sind in Abbildung 4.7, a) zusammengestellt.

Der Beginn einer merklichen Gasentwicklung lag nach den statischen Druckmessungen zwischen 400 und 420 °C. Bei ca. 495 °C erreichte der Systemdruck schon 2.5 bar und bei 465 °C - 0.5 bar.

Im Falle der vermutlich kompletten  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ -Zersetzung nach Rk. 4.11 ( $\alpha_{\text{Cu}_2\text{OCl}_2} = 70 \%$ , Versuch II) blieb der Systemdruck bei 1.3 bar mit steigender Temperatur unverändert. In dem Versuch wurde eine im Vergleich zum Systemvolumen geringe Menge an  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  verwendet. Offensichtlich löste das nach Rk. 4.11 gebildete Kupfer(I)-chlorid peritektisch das restliche  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ , sodass nur CuO und CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze zurückblieben (Rk. 4.15) und weiterer Druck-Anstieg durch O<sub>2</sub>-Freisetzung unmöglich war.



Neben der statischen Druckmessung wurde  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  einer TG/DTA-Analyse unter Argonatmosphäre (Abb. 4.7, b) unterzogen. Der Beginn des Massenverlustes lag bei 375 °C. Danach traten zwei endotherme Effekte auf. Der erste Effekt bei 438 °C könnte

<sup>7</sup>ausnahmsweise wurde in [SLB04] bei der  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ -Zersetzung unter Ar-Atmosphäre bis 530 °C mittels P-XRD-Analyse kein CuO in fester Phase gefunden

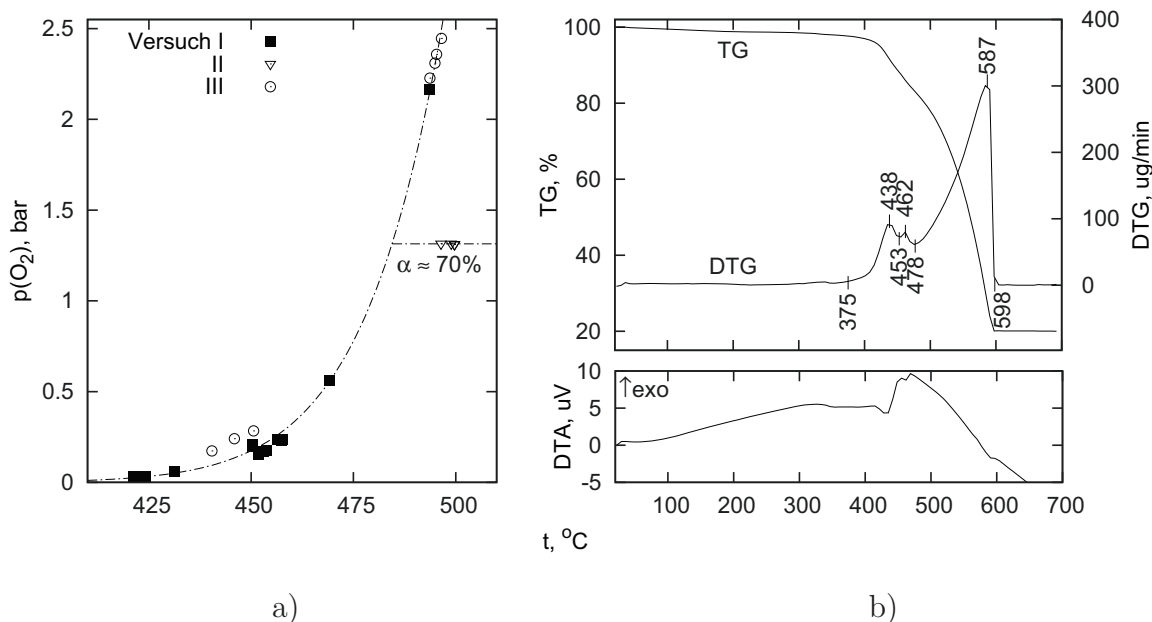


Abbildung 4.7: a) Abhängigkeit des Gesamtdruckes (überw.  $O_2$ ) über  $Cu_2OCl_2$  im geschlossenen Reagenzglas (Abb. 4.2) von der Temperatur. Versuche I...III in Tab. A(T).12, S. 137 (2 h Gleichgewichtseinstellung)

Versuch I - 1.00 g  $Cu_2OCl_2$ , II - 0.335 g, III - 1.86 g, unterbrochene Linie - nach dem Modell (§ 4.3.1) berechneter Prozessverlauf,  $\alpha$  -  $\alpha_{Cu_2OCl_2}$ , entspricht der Sauerstofffreisetzung nach Rk. 4.11

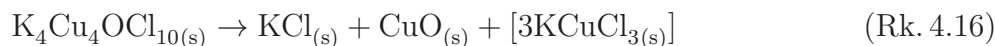
b) TG/DTA von  $Cu_2OCl_2$ : 6.660 mg, 5.0 K/min, 20...700 °C, Ar 300 mL/min

der  $Cu_2OCl_2$ -Zersetzung bis zum geschmolzenen Kupfer(I)-chlorid entsprechen, da die Temperatur vor dem Effekt dem  $CuCl$ -Schmelzpunkt ( $t_{Fp.}(CuCl) = 427\text{ °C}$ ) entspricht. Der zweite Effekt bei 462 °C könnte der peritektischen Reaktion Rk. 4.15 entsprechen, wobei Kupfer(II)-chlorid sich in der  $CuCl$ -Schmelze auflöst. Der weitere Massenverlust und der endotherme Effekt bis 587 °C könnten massiver  $O_2$ -Freisetzung, der  $CuCl$ -Verdampfung sowie der  $CuCl_2$ -Zersetzung bis zu gasförmigem  $Cl_2$  entsprechen. Allerdings ist dieser Zersetzungsverlauf nicht mit den Bedingungen im geschlossenen System vergleichbar.

#### 4.2.6 Thermischer Zerfall von $K_4Cu_4OCl_{10}$

$K_4Cu_4OCl_{10(s)}$  ist ein Tripel-Salz, das sich unter Sauerstoff-Atmosphäre in  $K_2CuCl_4$ - $CuCl$ -Schmelzen bildet [BB72] und auch auf Kamtschatka als Mineral Ponomarevit gefunden wurde [Fed84]. Festes  $K_4Cu_4OCl_{10}$  kann als Zwischenverbindung in den in dieser Arbeit untersuchenden Reaktionen auftreten, jedoch wurde diese Verbindung in mechanistischen Betrachtungen des Deacon-Prozesses bisher nicht berücksichtigt.

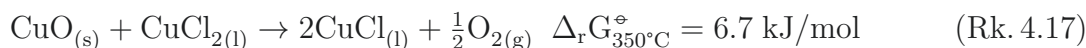
Resultate einer mit thermo-P-XRD [SFV92] gekoppelten DTA/DTG-Analyse in Luft zeigen, dass  $K_4Cu_4OCl_{10}$  sich zwischen 250 und 350 °C zu  $CuO$  und  $KCl$  nach einer vermuteten Festkörperreaktion zersetzt:



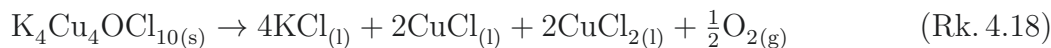
Das entstehende System (4 mol  $KCl$  zu 3 mol  $CuCl_2$ ) schmilzt bei 320 °C.

Im Weiteren kann die geschmolzene Salzmischung  $KCl$ - $CuCl_2$  die Bildung von  $O_2$

nach Rk. 4.17 begünstigen:



Alternativ könnte die  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ -Zersetzung nach folgender Reaktion erfolgen:



Eine theoretische Abschätzung des  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ -Zersetzungsmechanismus sowie der thermischen Stabilität ist, wegen fehlender thermodynamischer Daten für  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ , nicht möglich.

Für eine Bestimmung der thermischen Stabilität wurde  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  in der in § 4.2.3 beschriebenen Apparatur analog zu  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  unter isochoren Bedingungen zersetzt (Abb. 4.8, a).

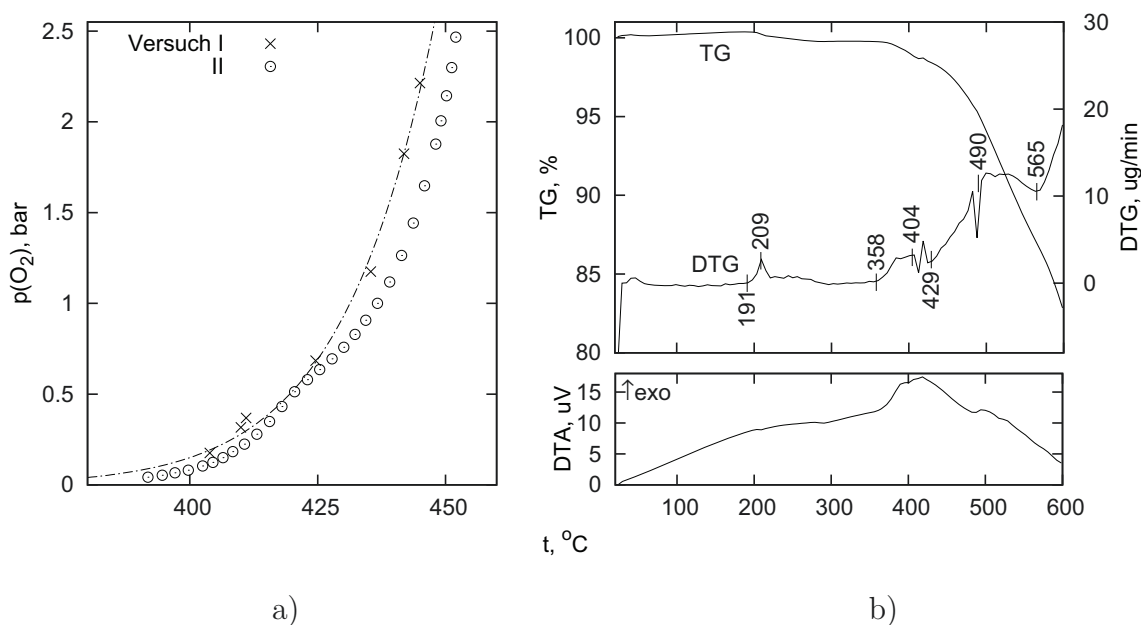


Abbildung 4.8: a) Abhängigkeit des Gesamtdruckes über  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  von der Temperatur im geschlossenen Reagenzglas (Abb. 4.2), Tab. A(T).13, S. 137

Versuch I - 4.32 g  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  (3...4 h Gleichgewichtseinstellung), II - 4.00 g (Heizrate 0.5 K/min), unterbrochene Linie - nach dem Modell (§ 4.3.2) berechneter Prozessverlauf

b) TG/DTA von  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ : 7.592 mg, 1.5 K/min, 20...600 °C, Ar 300 mL/min

Die thermische Behandlung der  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ -Proben wurde unter zwei verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Beim ersten Versuch (Abb. 4.8, a), I) wurde die Probe langsam ab 400 °C alle 5...8 K mit 3- bis 4-stündiger Gleichgewichtseinstellung erhitzt. Beim zweiten Versuch (Abb. 4.8, a), II) wurde die Probe von 350 bis 450 °C mit einer Heizrate von 0.5 K/min erwärmt.

Im Vergleich zu  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  trat bei der thermischen Behandlung von  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  eine merkliche Gasentwicklung bereits unter 400 °C auf. Bei gleicher Temperatur entwickelten sich über  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  höhere Zersetzungsdrücke. Bei 445 °C betrug der entstehende Systemdruck über  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  ca. 2.2 bar und beim  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  - nur 0.24 bar.

In der TG/DTA unter Argon-Atmosphäre (Abb. 4.8, b) war der erste endotherme Effekt bei 209 °C zu erkennen. Der geringe Massenverlust konnte dem abdampfenden

Wasser, das zwangsläufig aus der Luft mit  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  während der Vorbereitung<sup>8</sup> reagiert hat, zugeordnet werden. Derselbe Effekt zeigte sich bei der DTA-Aufnahme von  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  in der Arbeit von [Lud10].

Der Beginn des großen Massenverlustes der  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ -Probe lag bei 358 °C. Ab dieser Temperatur enthielt das teilweise zersetzte System eine geschmolzene Phase, die optisch bei dem Vorversuch in Reagenzglas schon ab 350 °C erkennbar war.

Die Störsignale des DTG-Linienverlaufs (Abb. 4.8, b), 404...429 °C und 490 °C) und der DTG-Effekt bei 565 °C können mit dem Schmelzen des Systems, der intensiven  $\text{O}_2$ -Freisetzung sowie dem Kriechen der flüssigen Phase aus dem TG-Tiegel während der Messungen erklärt werden.

Der direkte Vergleich zwischen den Oxidchloriden bezüglich des Potenziales zur  $\text{O}_2$ -Freisetzung ist, wegen des unklaren Zersetzungsmechanismus von  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ , vor dem nachfolgenden Teil der thermodynamischen Modellierung nicht möglich.

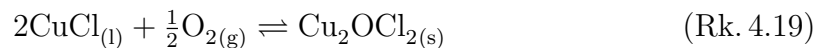
### 4.3 Thermodynamische Modellierung CuO-haltiger Systeme

#### 4.3.1 $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$

Die thermodynamischen Daten für festes  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  der beiden verfügbaren Literaturquellen [Par08] und [KOS07] unterscheiden sich stark. Daher wurde in dieser Arbeit eine eigene Abschätzung vorgenommen.

Als Standardgröße für die  $\text{Cu}_2\text{OCl}_{2(\text{s})}$ -Bildungsenthalpie  $\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\circ$  wurde die Größe -384.7 kJ/mol von [Par08] verwendet. Die Standardentropie wurde mittels der Integralfunktion  $\int_0^{298.15} C_{p,T}^\circ \cdot \ln(T)$  der Wärmekapazität von [Par08]<sup>9</sup> abgeschätzt. Die Wärmekapazität für das Temperaturintervall 25...600 °C wurde aus der stöchiometrischen Summe von  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{CuO}$  zusammengesetzt.

Die Standardentropie  $S_{25^\circ\text{C}}^\circ$  und das konstante Glied der Wärmekapazitätsfunktion aus der Summe "CuO+CuCl<sub>2</sub>" wurden weiter mit den hier ermittelten experimentellen Daten zum thermischen Zerfall von  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  verfeinert. Für die erste Näherung wurden die zu optimierenden Parameter ( $S_{25^\circ\text{C}}^\circ$  und  $C_{p,25^\circ\text{C}}^\circ$ ) im Temperaturintervall von 425 bis 480 °C unter der Annahme einer geringen  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ -Zersetzung mittels der Gleichgewichtskonstante der Reaktion Rk. 4.19 und den bekannten thermodynamischen Daten für  $\text{O}_2$  und  $\text{CuCl}_{(\text{l})}$  abgeschätzt.



Bei der weiteren Optimierung wurden die berechneten Systemdrücke ( $\text{O}_2 + \text{Cl}_2$ ) mit den gemessenen in Übereinstimmung gebracht. Die Ergebnisse dieser Optimierung sind untenstehend und in Tabelle A(T).5, S. 130 zusammengestellt (unterstrichene Werte sind optimierte Parameter):

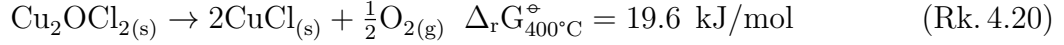
$$\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{Cu}_2\text{OCl}_{2(\text{s})}) = -384.70 \text{ kJ/mol}; \quad S_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{Cu}_2\text{OCl}_{2(\text{s})}) = \underline{145.40} \text{ J/mol/K}$$

$$C_{p,T}^\circ(\text{Cu}_2\text{OCl}_{2(\text{s})}) = \underline{123.23} + 7.772 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.608 \cdot 10^6 / T^2 \text{ J/mol/K}$$

<sup>8</sup>in Luft sorbieren  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  und  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  chemisch Wasser und werden in der Farbe dem Belloit [OF61] ähneln. Dies wurde auch mit P-XRD-Analyse bestätigt.  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  ist hygroskopischer von beiden

<sup>9</sup>Daten von [KOS07] wurden nicht verwendet

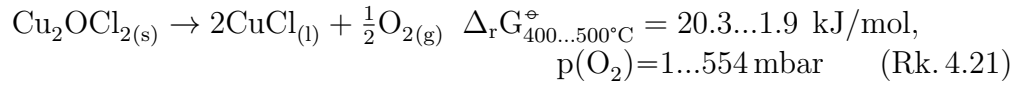
Anhand der optimierten Parameter wurde der Zersetzungsprozess für den Versuch I (Abb. 4.7, a), unterbrochene Linie) simuliert. Dem Modell nach wäre die  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ -Zersetzung schon ab 380 °C unter Bildung von festem CuCl möglich:



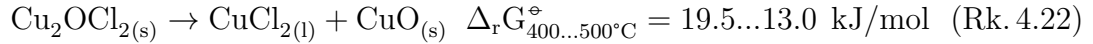
Aus dem  $\Delta_r G_{400^\circ\text{C}}^\ominus$  von Rk. 4.20 resultiert ein Sauerstoffdruck von 1 mbar.

Bei Temperaturen von über 423 °C (Schmelzpunkt von CuCl) verläuft die Zersetzung in einer reaktionsbeschleunigenden Schmelzenumgebung CuCl-CuCl<sub>2</sub> nach zwei simultan verlaufenden Reaktionen:

1. O<sub>2</sub>-Freisetzung unter Bildung von CuCl<sub>(l)</sub>



2. peritektisches Auflösen von Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> in CuCl-Schmelze unter Bildung von CuO<sub>(s)</sub> und CuCl<sub>2(l)</sub>



Die thermodynamische Aktivität für das im CuCl<sub>(l)</sub> gelöste CuCl<sub>2</sub> liegt im Bereich von 0.03...0.13.

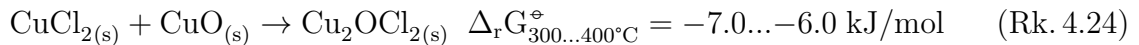
Der im System entstehende O<sub>2</sub>-Zersetzungsdruck wird nach dem Modell mit der Temperatur exponentiell steigen (Versuch I und III, Abb. 4.7, a):  $t = 495^\circ\text{C}$ ,  $p^*(\text{O}_2) \approx 2.4$  bar,  $p^*(\text{Cl}_2)$  aus dem Verhältnis CuCl<sub>(l)</sub>/CuCl<sub>2(l)</sub> gesch. 0.02 bar), wenn noch Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> nicht vollständig im CuCl<sub>(l)</sub> peritektisch aufgelöst ist.

Das Verhältnis zwischen gebildeten CuCl und CuCl<sub>2</sub> bzw. der Cl<sub>2</sub>-Druck wird sich dann durch den Sauerstoffpartialdruck und die Gleichgewichtskonstante der Reaktion Rk. 4.23, die beim Vorhandensein von Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2(s)</sub> aus der Summe der Reaktionen Rk. 4.21 und Rk. 4.22 resultiert, herausbilden.



Wird das ganze Oxidchlorid verbraucht, besteht die kondensierte Phase nur aus der CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze und CuO<sub>(s)</sub>. Die Zusammensetzung bzw. der Systemdruck werden sich dann mit steigender Temperatur unter isochoren Bedingungen nicht so stark wie im Falle der Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>-Anwesenheit verändern (Versuch II, Abb. 4.7, a),  $P_{495^\circ\text{C}} \approx 1.3$  bar), da nicht genügend CuCl<sub>2</sub> mehr für die Reaktion Rk. 4.23 vorhanden ist. Der zu dem Versuch simulierte Prozessverlauf ohne Berücksichtigung der CuO-Löslichkeit wurde in Abbildung 4.9 dargestellt.

Die optimierten thermodynamischen Daten für Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> in Form der Gibbsenergie gelten dann für die Bildungsreaktion aus festem CuCl<sub>2</sub> und CuO:



#### 4.3.2 K<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub>

Als Anfangsnäherung wurden die thermodynamischen Daten für K<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub> aus der Summe der Zustandsgrößen von KCl, CuCl<sub>2</sub> und CuO entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis gebildet. Die Bildungsenthalpie  $\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\ominus$  und die Entropie  $S_{25^\circ\text{C}}^\ominus$  wurden später mit den gemessenen Zersetzungsdrücken von K<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub> (§ 4.2.6) angepasst.

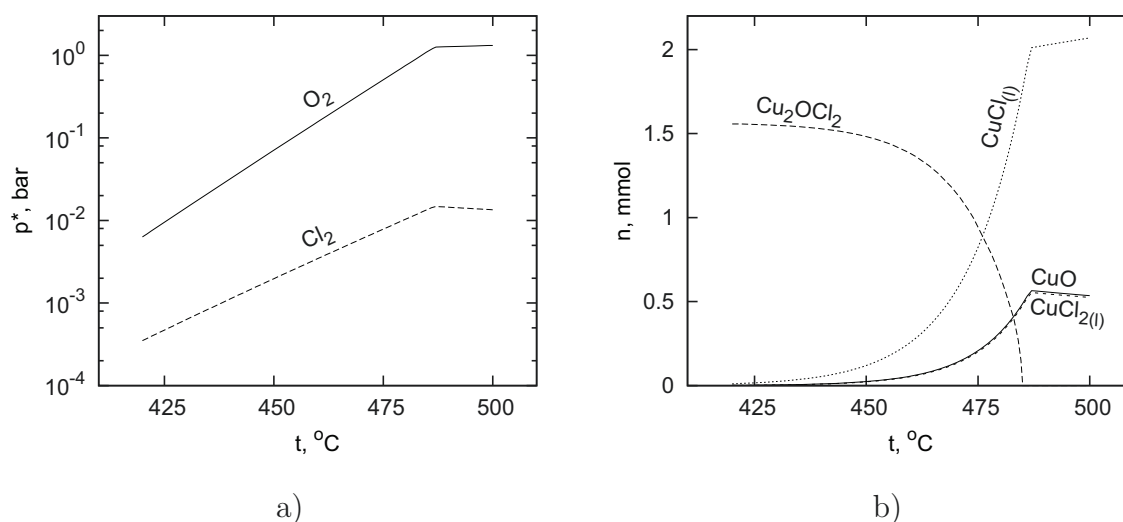


Abbildung 4.9: Nach dem Modell (Tab. A(T).7, S. 131) berechneter Prozessverlauf bei der thermischen Behandlung des  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  (entspr. Versuch II - 0.335 g, Abb. 4.7, a) im geschlossenen Reagenzglas (Abb. 4.2):

- a) Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke von  $\text{O}_2$  und  $\text{Cl}_2$   
b) Temperaturabhängigkeit der Stoffmengen von  $\text{CuCl}_{(l)}$ ,  $\text{CuCl}_{2(l)}$ ,  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  und  $\text{CuO}$

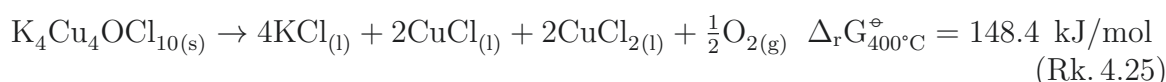
Für die Optimierung wurden die Ergebnisse des Versuches I aus Abbildung 4.8, a) verwendet, da die Systemdruckmessungen über  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  mit 3- bis 4-stündiger Gleichgewichtseinstellung offensichtlich zuverlässiger waren, als die mit kontinuierlicher Probenerwärmung (0.5 k/min) (Abb. 4.8, a), II).

Die Optimierungsergebnisse (unterstrichene Werte) und die ermittelten Werte sind untenstehend und in Tabelle A(T).5, S. 130 zusammengestellt:

$$\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10(s)}) = \underline{-2624.189} \text{ kJ/mol}; \quad S_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10(s)}) = \underline{703.92} \text{ J/mol/K}$$

$$C_{p,T}^\circ(\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10(s)}) = \underline{448.83} + 1.232 \cdot 10^{-1} \cdot T - 1.729 \cdot 10^6 / T^2 \text{ J/mol/K}$$

Nach dem Modell verläuft die  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ -Zersetzung ohne Bildung des anderen Oxidchlorids über Reaktion Rk. 4.25 unter Bildung von  $\text{O}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CuCl}$  und  $\text{CuCl}_2$ . Die entstehende Salzmischung schmilzt bei  $\approx 280$  °C und stellt damit eine reaktionsbeschleunigende Schmelzenumgebung bereit. Diese Temperatur könnte dem möglichen Anfang der  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ -Zersetzung entsprechen.



Die Modellierung liefert für die Rk. 4.25 eine Standard-Reaktions-Gibbsenergie von 148.4 kJ/mol bei 400 °C. Die Komplexbildung zwischen  $\text{KCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{CuCl}$  senkt die Aktivitäten der Salze auf niedrige Werte, sodass mit den nach dem Mischungsmodell berechneten Salzaktivitäten  $\Delta_r G_{400^\circ\text{C}}$  auf 8.9 kJ/mol absinkt. Für dieses  $\Delta_r G$  resultiert ein Sauerstoffdruck  $p(\text{O}_2) = 41$  mbar.

Simultan kann die  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ -Zersetzung ab einer bestimmten Temperatur über eine peritektische Reaktion unter Bildung von  $\text{KCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{CuO}$  laufen:



Für die simultan mögliche peritektische Schmelzreaktion Rk. 4.26 ohne Sauerstoffentwicklung, aber mit  $\text{CuO}$ -Abscheidung ergibt sich ein ähnlich positiver Wert der

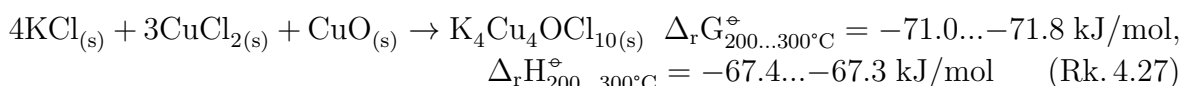
Standard-Reaktions-Gibbsenergie 147.6 kJ/mol wie für Rk. 4.25. Unter Berücksichtigung der Salzaktivität der Mischung sinkt  $\Delta_r G_{400^\circ\text{C}}$  auf 17.9 kJ/mol. Die peritektische Schmelztemperatur errechnet sich aus dem Modell zu 350 °C. Da sowohl Rk. 4.25 als auch Rk. 4.26 simultan ablaufen, wird sich die Zusammensetzung der Schmelzenmischung kontinuierlich ändern.

Die Bildung von CuO (Rk. 4.26) wäre in den Versuchen I und II (Abb. 4.8, a) nach dem Modell ab 426 °C<sup>10</sup> möglich. Der exponentielle Anstieg des O<sub>2</sub>-Partialdruckes mit der Temperatur wird durch die CuO-Bildung nicht wesentlich beeinflusst. Die Zersetzungssimulation zu dem Versuch I wurde in Abbildung 4.8, a) dargestellt.

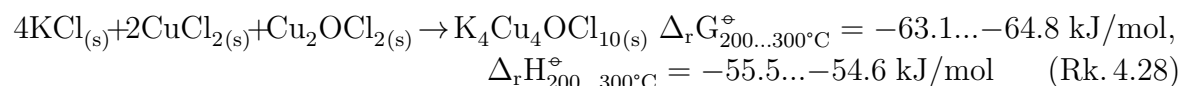
Die Gleichgewichtslage zwischen den beiden Reaktionswegen Rk. 4.25 und Rk. 4.26 wird analog zu Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> durch den Sauerstoffpartialdruck und die Gleichgewichtskonstante Rk. 4.23 berechnet. Der resultierende Cl<sub>2</sub>-Druck wird dann durch das erhaltene CuCl<sub>(l)</sub>/CuCl<sub>2(l)</sub>-Verhältnis errechnet.

Der so berechnete Partialdruck von Cl<sub>2</sub> in den Versuchen aus Abbildung 4.8, a) bei 430 °C ist bis zu drei Potenzen kleiner als der von O<sub>2</sub> ( $p^*(\text{O}_2) \approx 0.9$  bar,  $p^*(\text{Cl}_2) \approx 1 \cdot 10^{-3}$  bar).

Mit den optimierten thermodynamischen Daten für K<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub> lässt sich dann die Bildungsreaktion aus festen KCl, CuCl<sub>2</sub> und CuO mit folgender Reaktionsgleichung beschreiben:



bzw. die Bildungsreaktion aus festen KCl, CuCl<sub>2</sub> und Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>:



### 4.3.3 CuO-Löslichkeit

In den obigen Versuchen wurde gezeigt, dass die Oxidlöslichkeit in KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelzen in dem untersuchten Temperaturintervall von 400 bis 460 °C den Wert von 1.5 mol % CuO nicht übersteigt. Eine thermodynamische Beschreibung der CuO-Löslichkeit in solchen Schmelzen wurde aber, wegen der dafür unzureichenden Datenbasis, nicht realisiert.

In dem in dieser Arbeit vorgelegten Schmelzenmodell wurde die Oxid-Spezies O<sup>-2</sup> nur als Ion in idealer Mischung im Chlorid-Anionen-Untergitter angenommen. Vom chemischen Standpunkt aus, sollte man zwischen Cu<sup>+2</sup> und O<sup>-2</sup> Assoziation erwarten. Für die Ermittlung der notwendigen Gleichgewichtskonstanten ist Datenbasis nicht ausreichend, sodass mit der vereinfachenden Annahme einer vollständigen Dissoziation des CuO in der Schmelze gerechnet wurde. Dies führt zu mehreren Potenzen kleineren mit dem Modell berechneten CuO-Löslichkeiten - vor allem bei tieferen Temperaturen.

<sup>10</sup>die Temperatur 426 °C passt zufällig zu dem Knick in der Abhängigkeit des Gesamtdruckes über K<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub> von der Temperatur im geschlossenen Reagenzglas aus Abbildung 4.8, a), Versuch II

#### 4.3.4 Salzschnmelzenmodell mit oxidhaltigen Systemen

Anhand des erstellten Modells sollen die Existenzgebiete für die Kupfer(II)-oxid-Verbindungen sowie die entsprechenden  $O_2$ -Gleichgewichtspartialdrücke berechnet werden. Für Validierungszwecke wurde das Modell den Daten aus Literatur sowie den eigenen experimentellen Daten zu der  $O_2$ -Titration und der Hochtemperatur-Filtration der kupferchlorid-haltigen Schmelzen gegenübergestellt.

Die Versuche zur stufenweisen CuCl-Oxidation der Schmelze konnten aus den oben genannten Gründen mit dem Modell nur im Bereich der gesättigten Oxidverbindungen verglichen werden. Als Beispiel wurden die von [FG52c] gemessenen Sauerstoffpartialdrücke über KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO Schmelzen in Abhängigkeit von dem CuO-Gehalt im Vergleich zu den berechneten in Abbildung 4.10 dargestellt.

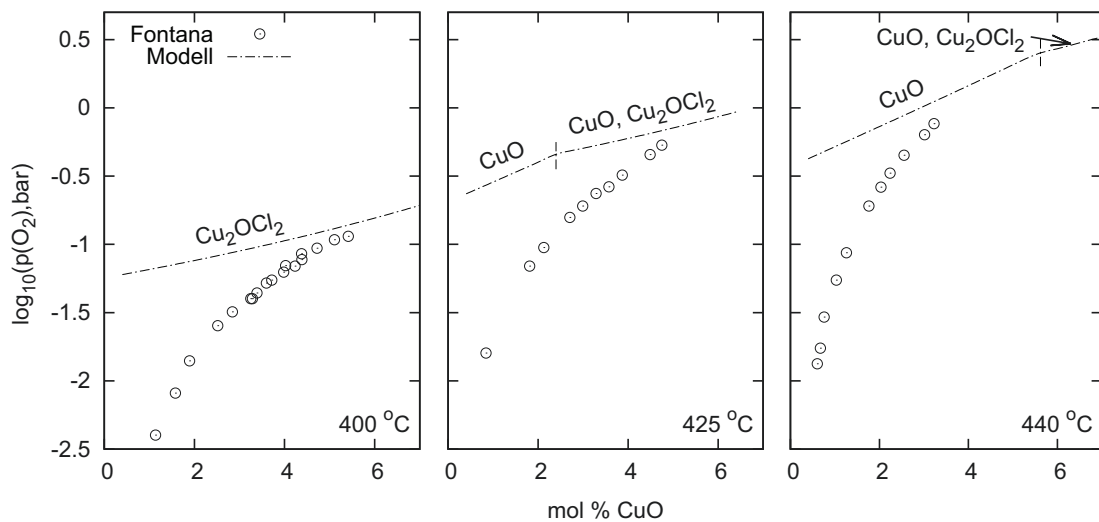


Abbildung 4.10: Nach dem Modell berechnete Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes vom CuO-Pauschalgehalt im ternären System KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (30-45-25 mol %) im Vergleich mit Daten von [FG52c]

Unterbrochene Linien entsprechen den Sättigungsdrücken von Oxidverbindungen CuO und Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> in der Schmelze nach dem Modell

Erwartungsgemäß traten merkliche Abweichungen zwischen dem Modell und den experimentellen Daten bis  $\Delta p(O_2) = 0.01 \dots 0.1$  bar nur im Bereich geringer Pauschal-Oxidgehalte (bis 2 mol % CuO) auf. Im Bereich mit über 3 mol % CuO und vermutlich schon gesättigten Oxidverbindungen (CuO, Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>) stimmen die berechneten Sauerstoffpartialdrücke mit den gemessenen Drücken überein.

Eigene Titrationsversuche aus § 4.2.3 ließen sich nur zum Teil beschreiben. So nach dem Modell reagiert CuCl-Schmelze mit  $O_2$  bei 427°C zu festem CuO und im Gegensatz zu dem in Abbildung (Abb. 4.3, c) beobachteten Plateau bei 0.140 bar sind die berechneten Systemdrücke bei  $< 0.01$  bar.

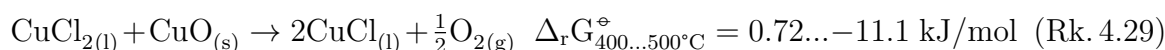
Während der  $O_2$ -Titration der KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze (50-25-25 mol %) bei 400 °C (Abb. 4.4, c) entwickeln sich dagegen die mit dem Modell gut prognostizierten  $O_2$ -Partialdrücke (experimentell 38 mbar  $O_2$  vs. nach dem Modell 40 mbar  $O_2$  und  $< 0.2$  mbar  $Cl_2$ , stabile feste Phase K<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub>).

Die in oxidhaltigen Kupferchloridschmelzen entstehenden Phasengleichgewichte wurden u.W. systematisch nur in der Arbeit von [Sør78] untersucht. Dabei wurden die ther-

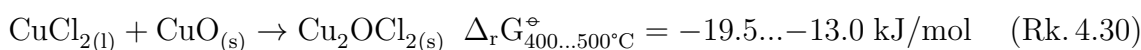


mischen Analysen unter isochoren Bedingungen mithilfe der Abkühlkurven der vorher bis zu 500...600 °C erhitzten KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO-Mischungen vorgenommen.

Eine Erklärung der im CuCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO-System beobachteten Phasenübergangseffekte wurde von [Sør78] anhand der vollständigen CuO-Zersetzung nach Rk. 4.29 und demzufolge sehr hoher Zersetzungsdrücke (Tab. 4.5) gegeben. Bei der Wiederholung einiger dieser Versuche in § 4.2.4 (Hochtemperatur-Filtration) wurde gezeigt, dass die CuCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO-Mischungen mit dem Verhältnis  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{+2} \geq 1$  ein für Rk. 4.29 ungenügendes Zersetzungspotential besaßen und haben sich auch nach 2 h nicht über Reaktion Rk. 4.29 zersetzt (s. Rückstand-Analyse).



Das optimierte Modell bietet eine alternative Auslegung zur Entstehung der von [Sør78] beobachteten Phasenübergänge an. Nach dem Modell sollte die Oxidzersetzung im System CuCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO der Zusammensetzungen 72-18-10 und 62-27-11 mol % bei der Temperatur <420 °C praktisch nicht stattfinden (Tab. 4.5, №1 und №2). Die Bildung von unter diesen Bedingungen stabilem Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2(s)</sub> erhöht das Verhältnis CuCl/CuCl<sub>2</sub> im quasi binären CuCl-CuCl<sub>2</sub>-System infolge der Reaktion Rk. 4.30 und somit erniedrigt die Temperatur der CuCl<sub>2</sub>-Liquiduslinie.



Die Phasenübergänge der Mischung №5 (Tab. 4.5) ließen sich sowohl mit dem Modell als auch mit der Annahme von [Sør78] anhand der kompletten O<sub>2</sub>-Freisetzung gut beschreiben.

Im Gegensatz zu den anderen Proben konnte die Schmelztemperatur der Mischungen №3 und №4 (Tab. 4.5) mit dem Modell nicht beschrieben werden.

Analog zu den Salzmischungen aus Tabelle 4.5 wurde auch das Verhalten der unter isobaren Bedingungen geschmolzenen Mischungen aus den Hochtemperatur-Filtrationsversuchen berechnet. In den Mischungen №1, №3 und №4 aus Tabelle 4.3 bilden sich bei den entsprechenden Temperaturen nach dem Schmelzen oxidhaltigen Bodenkörper: in der Mischung №1 - CuO, №3 - Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>, №4 - CuO und Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>. Der theoretische O<sub>2</sub>-Zersetzungsdruck übersteigt dabei den Wert von 150 mbar nicht (Cl<sub>2</sub> < 6 mbar). Im Gegensatz zu den nach dem Modell praktisch unzersetzten Mischungen №1, №3 und №4 bildet die Mischung №2 (KCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO 24-56-20 mol %) keinen oxidhaltige Bodenkörper (ohne Filterrückstand) und zersetzt sich unter der Bildung von O<sub>2</sub> vollständig.

Den Überblick über die zugänglichen Gleichgewichtspartialdrücke über den mit Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>-gesättigten Schmelzen gibt Abbildung 4.11 wieder.

Die O<sub>2</sub>-Gleichgewichtsdrücke wurden, um den von der CuCl-Aktivität unabhängigen Vergleich zu ermöglichen, durch die Gleichgewichtskonstante der Reaktion Rk. 4.31 gegeben.

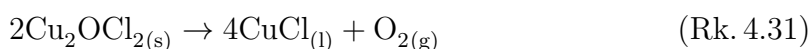


Tabelle 4.5: Nach dem Modell dieser Arbeit berechnete Sauerstoffpartialdrücke über den unter isochoren Bedingungen geschmolzenen Mischungen CuCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO im Vergleich mit experimentellen Daten von [Sør78]

№	Gehalt, mol %		t <sub>Fp</sub> , °C	V, ml	p(O <sub>2</sub> ), bar		CuCl, mol % ‡		Oxidphasen	
	CuCl	CuCl <sub>2</sub>	[Sør78]		[Sør78]	Modell	[Sør78]	Modell	[Sør78]	Modell
1	71.73	18.02	389	1.3	52*	5.3·10 <sup>-4</sup>	92.2*	90.2	-	Cu <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub>
2	61.71	27.26	421	1.4	54*	1.4·10 <sup>-2</sup>	83.8*	79.2	-	Cu <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub>
3	45.11	44.80	490	1.5	43*	5.2	65.3*	65.8	-	CuCl <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub>
4	39.72	40.46	411	1.3	88*	6.0·10 <sup>-3</sup>	79.4*	80.6	-	CuCl <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub>
5	27.05	62.58	554	1.5	48*	51	47.8*	48.6	-	-

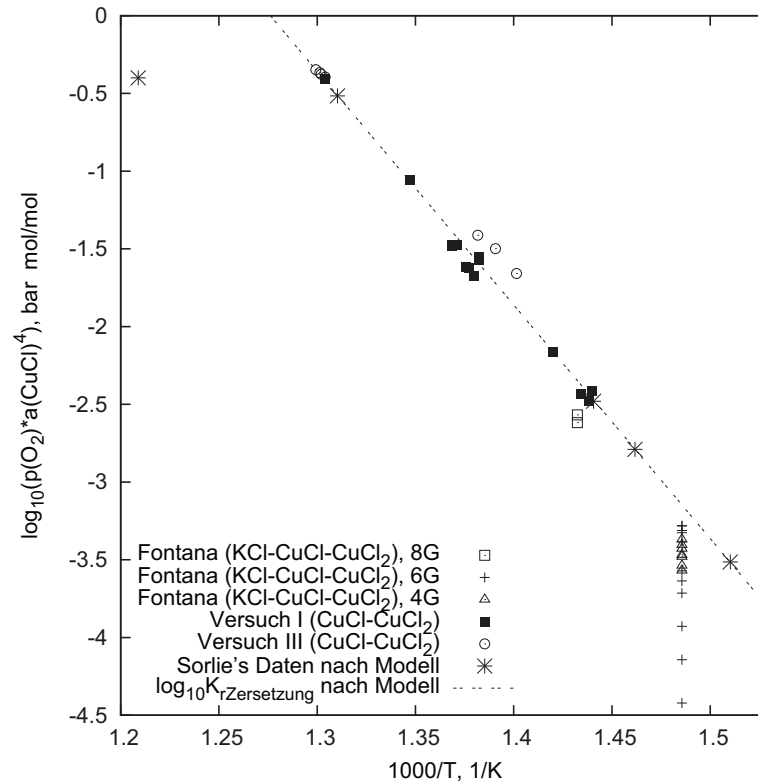
Einwaagen und Numerierung von [Sør78]: №1 - 2.26 g (P34), №2 - 2.50 g (O38), №3 - 2.28 g (N42), №4 - 2.23 g (N43), №5 - 2.40 g (M44)

V - freies Innenvolumen

\* die von [Sør78] abgeschätzten O<sub>2</sub>-Drücke und CuCl-Konzentrationen in CuCl-CuCl<sub>2</sub> Schmelze

† gesättigt mit Oxidverbindungen

‡ O<sub>2</sub>-Drücke und CuCl-Konzentrationen in CuCl-CuCl<sub>2</sub> Schmelze gelten für angegebene von [Sør78] t(mit dem Modell berechnete Cl<sub>2</sub>-Partialdrücke bei den von [Sør78] angegebenen t<sub>Fp</sub>: №1 - 1.3·10<sup>-4</sup> bar, №2 - 3.7·10<sup>-3</sup> bar,№3 - 0.15 bar, №4 - 2.3·10<sup>-3</sup> bar, №5 - 3.9 bar)



Abbildungung 4.11: Abhängigkeit des O<sub>2</sub>-Gleichgewichtspartialdruckes über den mit Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>-gesättigten Schmelzen von der Temperatur. Vergleich zwischen dem Modell, den Angaben von [FG52c, Sør78] und den Versuchen I und III aus Tabelle A(T).12, S. 137

Vorhandensein der stabilen Oxidverbindungen nach dem Modell: [FG52c] 4G & 6G - Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>, [FG52c] 8G - [CuO + Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>], [Sør78] - Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>, Versuche I & III - [CuO + Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>]

In der Abbildung 4.11 liegen die experimentelle Daten von [FG52c] im Bereich hoher CuO-Konzentrationen (in Abbildung: die größten Werte in jeder Reihe) etwas tiefer als die unterbrochene Linie, die der mit den Versuchen I und III optimierten Gleichgewichtskonstante der Rk.4.31 entspricht. Die von [Sør78] angegebenen O<sub>2</sub>-Drücke (40...90 bar oder nach log<sub>10</sub>[p\*(O<sub>2</sub>)\*a(CuCl)<sup>4</sup>]-Skala > 1.5) waren in Bezug auf die Gleichgewichtskonstante offensichtlich zu groß (in Abb. 4.11 nicht gezeigt) falls im System der stabile Bodenkörper Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> vorlag.

Die von [Sør78] untersuchten Phasenübergänge im System CuCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO in Form eines ternären Phasendiagramms (Abb. 4.12, a) oben) wurden dem nach dem Modell berechneten ternären Phasendiagramm (Abb. 4.12, a) Mitte und unten) gegenübergestellt. Zur Aufklärung des berechneten Diagramms wurden zusätzlich noch Isokonzentrationsschnitte mit konstantem CuO-Pauschalgehalt gezeichnet.

Die Entstehung und die Form der experimentell ermittelten CuCl<sub>2</sub>-Liquidusfläche in Abb. 4.12 "a), oben" wurde von [Sør78] anhand der mit unseren Versuchen widerlegten vollständigen CuO-Zersetzung erklärt. Laut dem Modell teilt sich die CuCl-Liquidusfläche durch die Solidusfläche \*\* (Abb. 4.12, a) Mitte), die eine konstante Übergangstemperatur von 388 °C besitzt, in zwei Felder. Die Lage dieser Felder wurde am Beispiel des polythermen Schnitts mit konstantem CuO-Pauschalgehalt 20 mol % erklärt (Abb. 4.12, b). Die CuCl-Liquidusfläche teilt sich also in die Flächen, die auf der Abbildung mit den Abschnitten "a-b" und "c-d" markiert sind. Der Abschnitt "d-e" entspricht der CuCl<sub>2</sub>-Liquidusfläche.

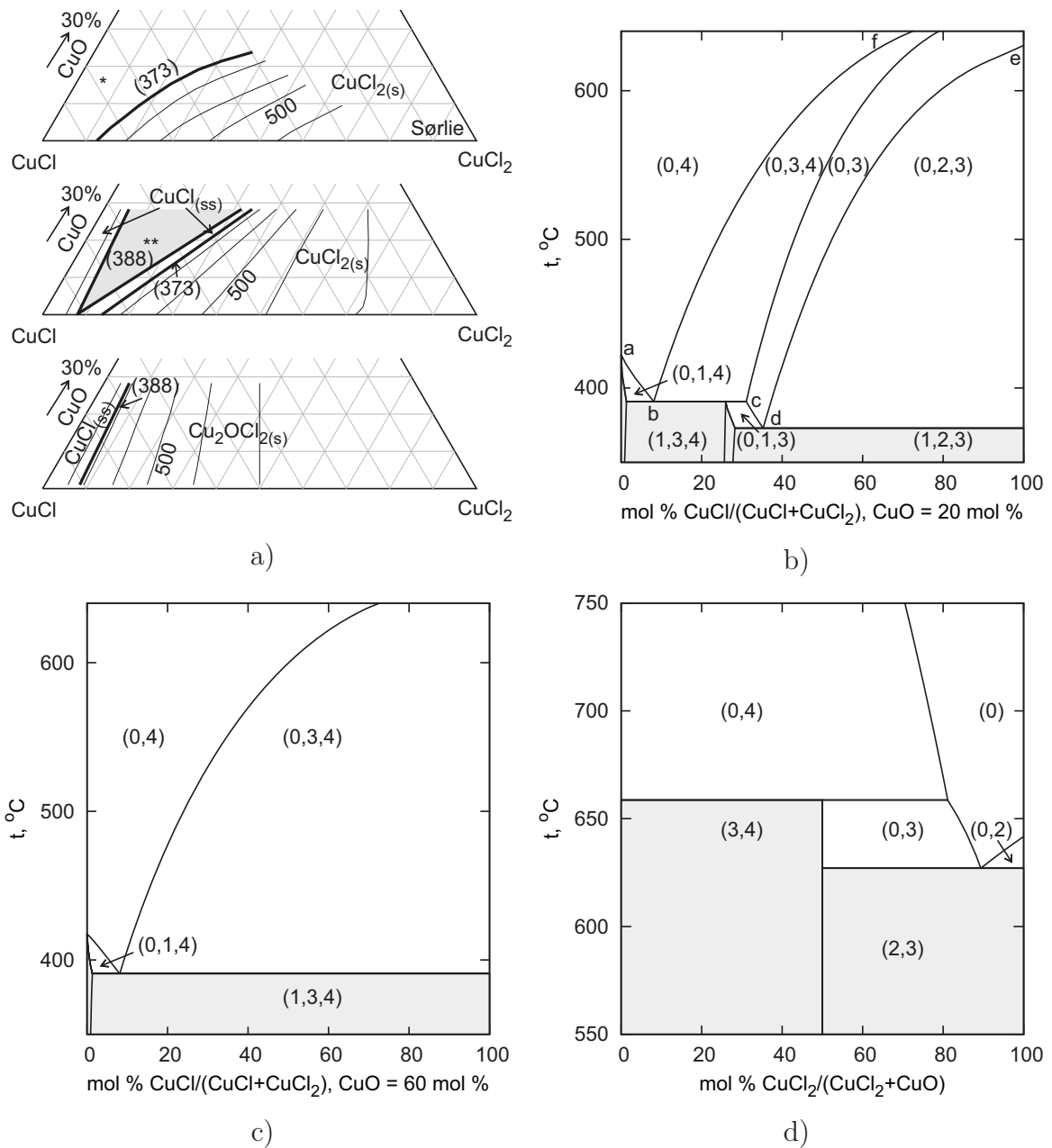


Abbildung 4.12: Nach dem Modell berechnete Phasengleichgewichte im ternären System CuCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO im Vergleich mit Daten von [Sør78]

a) System CuCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO von o. nach u.: CuCl<sub>2</sub>-Schmelzenoberfläche nach [Sør78]; berechnete Schmelzenoberfläche der Kupferchloride (System ist mit CuO und Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> gesättigt, Schnitt entspr. a-b-c-d-e aus b); berechnete Schmelzenoberfläche von CuCl und Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> (System ist mit CuO gesättigt, Schnitt entspr. a-b-f aus b)

b) polythermer Schnitt 20 mol % CuO im System CuCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO

c) polythermer Schnitt 60 mol % CuO im System CuCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO

d) Phasendiagramm des Systems CuCl<sub>2</sub>-CuO

\* - Bereich der nichthomogenen Schmelze (evtl. CuO<sub>(s)</sub>), \*\* - Phasenübergang 0+3+4 → [(1+3+4) + (0+1+3)], 0) Schmelze, 1) feste Lösung von CuCl<sub>2</sub> in CuCl<sub>(s)</sub>, 2) CuCl<sub>2</sub>, 3) Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>, 4) CuO

Dreieckskoordinaten - Gibbs-Dreieck mol %, Temperatur in °C, Isothermen mit ΔT = 50 K, Zahlen in Klammern ( ) sind invariante Linien, P = 1 bar (Rechnungen erfolgten ohne Berücksichtigung der Gasphase)

Alle Mischungen mit  $> 50\%$  CuO haben nach dem Modell nur eine Erstarrungstemperatur, die der Solidusfläche \*\* bei  $388\text{ }^{\circ}\text{C}$  entsprechen. Dies wurde mit dem Beispiel des polythermen Schnitts mit  $60\text{ mol } \%$  CuO belegt.

Die mit Abbildung 4.12 “a), unten” dargestellten Isothermen der  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ -Kristallisationsfläche (Abb. 4.12, b), “b-f”) und der an CuCl-CuO Seite anliegenden CuCl-Liquidusfläche laufen im Punkt der Zusammensetzung, die dem Kupfer(II)-oxid entspricht, zusammen. Die Isothermen der  $\text{CuCl}_2$ - und der angrenzenden CuCl-Liquidusfläche sowie die univariante Linie, die dem binären Eutektikum CuCl-CuCl<sub>2</sub> entspricht, laufen im Punkt der Zusammensetzung von  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  zusammen.

Die von [Sør78] unternommenen Phasenübergangsanalysen konnten die während der Abkühlung der geschmolzenen Salz-Oxid-Mischungen ermittelten thermische Effekte, wegen der komplizierten Änderung der Schmelzenzusammensetzung [Zac90], nicht mit dem realen polythermen Schnitt korrespondieren. Die von [Sør78] unternommene Interpretation der Phasenübergangsdaten (Abb. 4.12, a), oben) als solche war ohne die Berücksichtigung der Existenz von  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ , vor allem in den Gebieten mit hohem CuO-Gehalt fehlerhaft. Der direkte Vergleich zwischen den berechneten und den von [Sør78] angenommenen Isokonzentrationschnitten wurde deswegen hier nicht gezeigt.

Beim Abkühlen der  $\text{CuCl}_2$ -reichen Mischungen änderte sich laut Modell die Zusammensetzung der Schmelze vor dem eutektischen Punkt (entspr. CuCl-CuCl<sub>2</sub>-System) entlang der Neigung der  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ -Kristallisationsfläche in die CuCl-Richtung bis zu dem Phasenübergang, der dem Gebiet \*\* (Abb. 4.12, b), “b”- univariante Linie) bei  $t = 388\text{ }^{\circ}\text{C}$  entspricht. Dies korreliert mit dem von [Sør78] beobachteten und nicht zugeordneten Phasenübergang.

Als Ergebnis der Extrapolation der thermodynamischen Daten für  $\text{CuCl}_{2(l)}$  und  $\text{Cu}_2\text{OCl}_{2(s)}$  bis zu  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  sowie der angenommenen idealen Mischung zwischen CuCl<sub>2</sub> und CuO im geschmolzenen Zustand wurde das Phasendiagramm CuCl<sub>2</sub>-CuO (Abb. 4.12, d) berechnet. Unter dieser Annahme wird das Schmelzen von  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  in Abwesenheit des Kupfer(I)-chlorides unter Bildung von  $\text{CuO}_{(s)}$  bei  $660\text{ }^{\circ}\text{C}$  inkongruent ablaufen. Das theoretische Eutektikum mit  $13\text{ mol } \%$  CuO liegt dann bei  $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Analog zum System CuCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO wurde von [Sør78] auch die Mischung KCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO mittels der mit CuCl-Bildung erschwerten Phasenüberganganalyse untersucht. Eine korrekte Interpretation der pseudo-polythermen Schnitte in so einem komplexen KCl-(CuCl)-CuCl<sub>2</sub>-CuO-System war aufgrund der nicht berücksichtigten Verbindung  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  gescheitert.

Die in dieser Arbeit vorgenommene thermodynamische Analyse der experimentellen Daten von [Sør78] ergibt nur dann eine widerspruchsfreie Interpretation, wenn die Existenz von  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  als Phase einbezogen wird. Unter der Annahme stimmen die experimentellen Daten von [Sør78] im Bereich des KCl/CuCl<sub>2</sub>-Verhältnisses von 1:1 bis 3:2 mit dem Modell überein. Aber die thermischen Effekte aus der Modellsimulation und die Phasenübergangsdaten von [Sør78] für die KCl-(CuCl)-CuCl<sub>2</sub>-CuO-Mischungen ließen sich wegen der räumlichen Effekte des Phasendiagramms schwer gegenüberstellen und wurden deswegen hier nicht dargestellt.

Das Resultat der thermodynamischen Rechnungen wurde wegen der Darstellungsschwierigkeiten eines mehrkomponentigen Systems in Abbildung A(F).4, S. 139 in Form eines ternären Diagramms sowie der polythermen Schnitte mit konstantem CuO-Pauschalgehalt auf das KCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO-System beschränkt.

Das mit Oxidverbindungen ergänzte Modell hat sich bei der Beschreibung der experimentell erfassten Phasengleichgewichte in den (Alk-Cl)-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO-Systemen

im betrachteten Temperaturintervall bis 500 °C als geeignet erwiesen und kann, trotz der Probleme mit der CuO-Löslichkeitsbeschreibung, für die Abschätzung der Eigenschaften der mit CuO-gesättigten Systemen verwendet werden.

#### 4.4 Thermochemie des Deacon-Prozesses mit Modell-Daten

Die optimierten thermodynamischen Daten für  $\text{CuCl}_{2(l)}$ ,  $\text{Cu}_2\text{OCl}_{2(s)}$  und  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10(s)}$  stellen eine neue thermochemische Basis für den in kupferchloridhaltigen Salzmischungen ablaufenden Deacon-Prozess dar (Tabellen A(T).4, S. 129 und A(T).5, S. 130). In Tabelle 4.6 sind die nach dem Modell berechneten Enthalpien und Gleichgewichtslagen für die Reaktionen Rk. 4.32...Rk. 4.40 mit flüssigen CuCl und  $\text{CuCl}_2$  als Vergleich zu der aus Literatur bekannten Datenbasis (Tabelle 2.3) gegenübergestellt.

Die CuCl-Oxidation (Rk. 4.32) sowie die Umsetzung des Kupferoxids und des Kupferoxidchlorids mit Chlorwasserstoff (Rk. 4.37 und Rk. 4.38) haben laut den neuen Angaben neben dem deutlich schwächeren exothermen Effekt eine etwas ungünstigere Gleichgewichtslage. Die Enthalpie der Chlorfreisetzung verändert sich von 160 zu 94 kJ/mol $_{\text{Cl}_2}$ , wobei die Gleichgewichtskonstante im Gegensatz zu den Literaturdaten bis über zwei Potenzen größer ist.

Solch große Abweichungen von den bisherigen Daten verursachte hauptsächlich die Differenz zwischen der optimierten Schmelzwärme (53.7 kJ/mol) und der durch den Vergleich mit  $\text{ZnCl}_2$  abgeschätzten Schmelzwärme (15 kJ/mol) für  $\text{CuCl}_2$ .

Das Potential zur CuCl-Oxidation unter der Bildung von CuO oder  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  kann man nach den neuen thermodynamischen Daten mit dem für die Entstehung der oxidhaltigen Verbindung benötigten  $\text{O}_2$ -Druck entsprechend den Gleichungen Gl. 4.2 (CuO) und Gl. 4.3 ( $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ ) beschreiben:

$$p(\text{O}_2) = \frac{a[\text{CuCl}_{2(l)}]^2}{K_{\text{Rk. 4.32}}^2 \cdot a[\text{CuCl}_{(l)}]^4} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{1}{K_{\text{Rk. 4.33}}^2 \cdot a[\text{CuCl}_{(l)}]^4} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Demzufolge wird die Oxidation bis zu dem stabilen Bodenkörper, gemäß der Tabelle 4.6, selbst bei normalem  $\text{O}_2$ -Druck und hohen Temperaturen, bei denen die Bildung von CuO viel wahrscheinlicher ist, durch die geringe  $\text{CuCl}_2$ -Aktivität in KCl-CuCl- $\text{CuCl}_2$ -Schmelzen möglich. Bei Temperaturen unter 450 °C soll man für die Berechnungen noch die Bildung von  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  berücksichtigen.

Das Vorhandensein von  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  im Deacon-Prozess als Zwischenverbindung beschreiben die Reaktionen Rk. 4.34 und Rk. 4.39, aber eine aussagekräftige Interpretation der Gleichgewichtslage wird, wegen der hohen Komponentenzahl auf einer Seite der Reaktion, nur mit Einbeziehung der Salzaktivitäten der entstehenden Schmelze sinnvoll.

Das Potential zur CuCl-Oxidation unter der Bildung von  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  wird dann mit der Gleichung Gl. 4.4 charakterisiert:

$$p(\text{O}_2) = \frac{1}{K_{\text{Rk. 4.34}}^2 \cdot a[\text{KCl}_{(l)}]^8 \cdot a[\text{CuCl}_{(l)}]^4 \cdot a[\text{CuCl}_{2(l)}]^4} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

und umgerechnet auf Temperatur und Salzaktivitäten nach Rk. 4.34:

Tabelle 4.6: Thermochemie der Reaktionsschritte des Deacon-Prozesses mit Kupferoxid-Verbindungen in festem und Kupferchlorid-Verbindungen im geschmolzenen Zustand (P = 1 bar) nach dem Modell

Rk. №	Reaktion	$\Delta_r H_t^\ominus$ , kJ/mol 300°C   500°C	$\Delta_r S_t^\ominus$ , J/mol/K 300°C   500°C	$\log_{10} K_{r,t}$ 300°C   500°C	$\log_{10} K_{r,t}$ 300°C   500°C
4.32	$2\text{CuCl}_{(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CuO}_{(s)} + \text{CuCl}_{2(l)}$	-81.0   -79.1	-119   -117	1.15   -0.747	(2.46)   (-0.30)
4.33	$2\text{CuCl}_{(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{OCl}_{2(s)}$	-141   -147	-186   -194	3.16   -0.241	(4.02)   (0.71)
4.34	$4\text{KCl}_{(l)} + 2\text{CuCl}_{(l)} + 2\text{CuCl}_{2(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10(s)}$	-368   -392	-323   -359	16.6   7.70	-   -
4.35	$\text{CuCl}_{2(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CuO}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)}$	12.9   6.38	0.504   -9.34	-1.15   -0.919	(-2.47)   (-1.37)
4.36	$2\text{CuCl}_{2(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{OCl}_{2(s)} + \text{Cl}_{2(g)}$	-46.1   -59.1	-57.8   -77.2	1.18   -0.043	(-0.91)   (-0.36)
4.37	$\text{CuO}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CuCl}_{2(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-71.1   -65.0	-67.4   -58.2	2.96   1.35	(4.27)   (1.80)
4.38	$\text{Cu}_2\text{OCl}_{2(s)} + 2\text{HCl}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CuCl}_{2(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-10.9   2.61	-0.693   19.5	0.957   0.844	(2.72)   (0.79)
4.39	$\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10(s)} + 2\text{HCl}_{(g)} \rightleftharpoons 4\text{KCl}_{(l)} + 4\text{CuCl}_{2(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	216   248	137   184	-12.5   -7.10	-   -
4.40	$2\text{CuCl}_{2(l)} \rightleftharpoons 2\text{CuCl}_{(l)} + \text{Cl}_{2(g)}$	93.9   85.5	120   107	-2.31   -0.172	(-4.93)   (-1.07)

Zahlen in Klammern () sind die Daten vor der Optimierung des Modells

$$\log_{10} p(\text{O}_2)_{400 \dots 450 \dots 500^\circ\text{C}} = -1.39 \dots +1.33 \dots +3.57 \quad (\text{Gl. 4.5})$$

Gemäß Gl. 4.5 ist die CuCl-Oxidation unter Bildung von  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  unter normalem  $\text{O}_2$ -Druck nur bei tiefen Temperaturen ( $< 400^\circ\text{C}$ ) möglich.

Die Abschätzung des chemischen Potentials zur CuCl-Oxidation im Bereich bis zur Sättigung der jeweiligen Oxidverbindung unter Annahme der CuO-Löslichkeit ist mit dem vorhandenen Modell nicht realisierbar.

Nach den neuen thermodynamischen Daten kann man theoretisch auch die Substitutionsreaktion Rk. 4.36 für die  $\text{Cl}_2$ -Herstellung praktisch ausnutzen. Allerdings kann dies nur mit dem alkalimetallchlorid-freien  $\text{CuCl}_{2(\text{s})}$  wegen der geringen  $\text{CuCl}_2$ -Aktivität und störender Rückreaktion Rk. 4.33 realisieren. Die für die Bildung von  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  günstigste Temperatur von  $460^\circ\text{C}$  stellt ein niedriges thermodynamisches Limit für den Gleichgewichtschlorpartialdruck von ca. 50 mbar dar.

Die HCl-Umsetzung mit CuO (Rk. 4.37),  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  (Rk. 4.38) und mit  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  (Rk. 4.39) ist im betrachteten Temperaturintervall unter Einbeziehung der Salzaktivitäten der untersuchten Salzschnmelzen immer günstig. Zum Beispiel wird das so berechnete  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{HCl})$ -Verhältnis, das die Gleichgewichtslage der Reaktion zwischen  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  und HCl charakterisiert, über 300 sein.

Zusammen mit den Wechselwirkungsparametern für die geschmolzenen Mischungen ermöglicht das Modell die Berechnung der Gleichgewichtsgaszusammensetzungen und -drücke für reale Reaktionsbedingungen. Allerdings konnten die Berechnungen der Gleichgewichtslage zwischen den kupferchloridhaltigen Schmelzen und den festen Oxidverbindungen unter der Begasung mit Gasmischungen, in denen  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl,  $\text{O}_2$  und  $\text{Cl}_2$  miteinander nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sind<sup>11</sup>, mithilfe von den verwendeten Computerprogrammen nicht durchgeführt werden.

Die Gleichgewichtslage der betrachteten Reaktionsschritte in einer Schmelzenumgebung ist nicht von der Zusammensetzung der Schmelze bzw. der Salzaktivitäten unabhängig. Um ein genaueres Bild der in der Schmelze verlaufenden Prozesse zu zeichnen, wurden anhand des Modells für die Systeme CuCl-CuCl<sub>2</sub>, LiCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>, NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> und KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> die  $\text{Cl}_2$ -Partialdrücke über der Schmelze, die der Sättigung der Oxidverbindungen entsprechenden  $\text{O}_2$ -Partialdrücke sowie die Aktivitäten von  $\text{CuCl}_{(l)}$  und  $\text{CuCl}_{2(l)}$  berechnet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in den Abbildungen A(F).14...A(F).23 (S. 165...175) dargestellt.

Aus den Abbildungen ist ersichtlich, dass das Fällen von keiner der Oxidverbindungen in den schmalen Bereichen der homogenen Schmelze, in denen die  $\text{CuCl}_2$ -Zersetzung (Rk. 4.40) für die Durchführung des Deacon-Prozesses in einem Reaktor noch praktische Bedeutung haben könnte ( $p^*(\text{Cl}_2) > 0.05 \text{ bar}$ ), unabhängig von dem Alkalimetallchlorid-Zusatz möglich ist ( $p^*(\text{O}_2) \gg 1 \text{ bar}$ ). Unter atmosphärischen Druck wird somit das Vorhandensein der oxidischen Spezies in den nachfolgenden Versuchen unter stationären Reaktionsbedingungen auf das gelöste Oxid in jeder der gegebenen Formen beschränkt.

<sup>11</sup>in den meisten Fällen befinden sich die zu untersuchende Schmelzen unter der Gasphase, deren Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zugunsten der Ausgangsstoffe verschoben ist



## Kapitel 5

### Experimentelle Untersuchungen zur katalytischen Oxidation von HCl in Salzschnelzen

#### 5.1 Versuchsprogramm

Für die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften und die Aufklärung des Reaktionsmechanismus des Deacon-Prozesses wurden klassische kupferchloridhaltige Systeme (Tab. 5.1) im Temperaturintervall zwischen 400 und 500 °C mit verschiedenen "HCl+O<sub>2</sub>"-Gasnischungen getestet.

Um eine technisch sinnvolle Chlorerzeugungsrate von  $\geq 300 \text{ g}_{\text{Cl}_2}/\text{h}/\text{L}_{\text{Schmelze}}$  zu erreichen, wurde die Versuchsapparatur mit zwei speziell dafür angefertigten Reaktoreinsätzen "Spirale" und "Fritte" ausgelegt. Der Prozess wurde mit den für die Einsätze optimalen Gasströmen von 6 bis 960 L<sub>25°C</sub>/h durchgeführt.

Zur Kontrolle von Änderungen der Schmelzenzusammensetzung während des Prozesses wurden periodisch Schmelzproben aus dem Reaktor entnommen und anschließend mit Raman-Spektroskopie, nasschemischer Analyse und P-XRD untersucht. Mit der simultanen Messung von Chlor- und Wasserkonzentrationen im Reaktionsgas und eine Variation des Reaktionsregimes (stationär, instationär) wurden weitere Hinweise auf den Reaktionsmechanismus erhofft.

#### 5.2 Allgemeine Vorgehensweise

##### 5.2.1 Versuchsapparatur

Die meisten Versuche wurden mit der in Abbildung 5.1 dargestellten Apparatur in dafür angefertigten Reaktoren durchgeführt. Verwendet wurden drei unterschiedlich große Reaktoren: Reaktor Re<sub>1</sub> mit  $\varnothing$  32 mm und Lg. 280 mm ( $V_{\text{abs.}} = 190 \text{ mL}$ ) mit Einsätzen "Spirale" und "Fritte", Re<sub>2</sub> mit  $\varnothing$  32 mm und Lg. 360 mm ( $V_{\text{abs.}} = 270 \text{ mL}$ ) mit "Fritte" und Re<sub>3</sub> mit  $\varnothing$  82 mm und Lg. 360 mm ( $V_{\text{abs.}} = 1800 \text{ mL}$ ) mit "Fritte".

Der Quarzglas-Reaktor wurde mit einem passenden Widerstandsofen I beheizt. Die Prozesstemperatur wurde mit einem Temperaturregler gehalten und mit einem Pt-100-Widerstandssensor im Reaktor in der Schmelze kontrolliert.

Die Gase HCl und O<sub>2</sub> wurden aus Druckflaschen entnommen und das HCl/O<sub>2</sub>-Verhältnis mit den Masseflussreglern A eingestellt. Mit jeder Einstellung der Temperatur und des HCl/O<sub>2</sub>-Verhältnisses wurde die Schmelze eine bestimmte Zeit mit den reagierenden Gasen gespült.

Tabelle 5.1: Stoffsysteme für die Untersuchung der katalytischen Aktivität bei der Chlorwasserstoff-Oxidation

Nº	LiCl	NaCl	AlCl <sub>3</sub>	KCl	CuCl	CuCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	LaCl <sub>3</sub>	Temperatur- Intervall, °C	HCl/O <sub>2</sub> *, mol/mol	V̇, L <sub>25°C</sub> /h	Einsatz
1.	-	-	-	33	22	44	-	-	400...500	1:2,1:1	10...50	S†,F†
2.	-	-	-	45	18	37	-	-	400...500	1:2,1:1,2:1	6...60	S
3.	-	-	-	58	14	28	-	-	400...500	1:1	10	S
4.	13.5	-	-	31.5	18	37	-	-	400...500	1:2,1:1,2:1	10	S
5.	19.5	-	-	25.5	18	37	-	-	400...500	1:2,1:1,2:1	6...60	S
6.	-	45	-	-	18	37	-	-	400...500	1:2,1:1,2:1,4:1	6...960	S,F
7.	-	-	5	40	18	37	-	-	400...500	1:2,1:1,2:1	10	S
8.	-	-	-	-	20	30	50	-	400...450	1:2,1:1,2:1	10	S
9.	-	-	-	-	1	10	89	-	310...360	2:1	10	S
10.	-	-	-	45	15	30	-	11	400...500	1:2,1:1,2:1	10	S
11.	-	-	-	62.5	-	37.5	-	-	450	1:2	40	F

\* Ausgangsgasmischung

† S - Spirale und F - Fritte

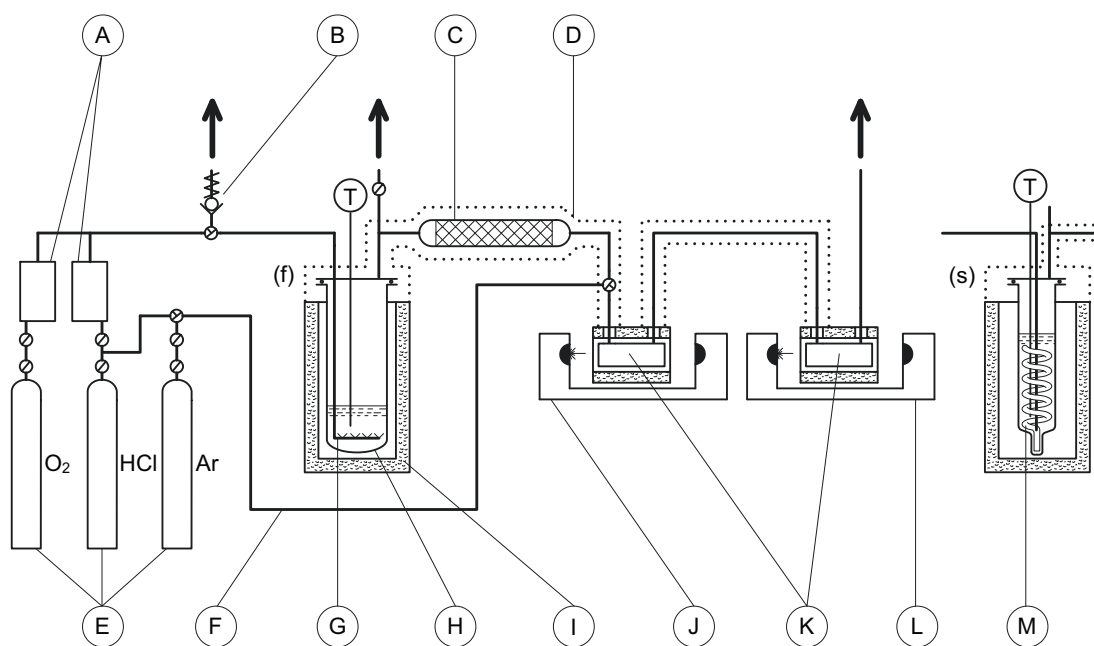


Abbildung 5.1: Apparatur zur Untersuchung des Deacon-Prozesses mit Quarzglas-Reaktor

A - Massedurchfluss-Regler für Gase, B - Überdruckventil, C - Absorber für Salzdämpfe (Raschig-Ringe, 120 °C), D - Heizband, E - Gasflaschen, F - Spülgasleitung (PVC-Schlauch), G - Quarzglas-Fritte, H - Quarzglas-Reaktor, I - Ofen, J - UV/VIS-Spektrometer, K - zylindrische Quarzglas-Küvette, L - NIR-Spektrometer, M - Reaktor mit Wendel-Kapillare/Spirale (s), - mit Fritte (f), T - Temperaturmessung mit Pt-100-Widerstandssensor

Das Gasgemisch durchströmte die Schmelze im Reaktor entweder durch eine speziell gefertigte Spirale (s) oder durch eine Quarzglas-Fritte (f), wobei der Druck in allen Apparatureinheiten immer konstant auf Umgebungsdruck blieb. Die Gase HCl und O<sub>2</sub> wurden vor der Gaszuleitung nicht getrocknet.

Nach dem Reaktorausgang passiert der Gasstrom ein auf ca. 120 °C beheiztes, mit Raschigringen gefülltes Glasrohr C (ø 20 mm und 200 mm Länge). Dies diente dem Füllen von Salzdämpfen, damit diese nicht die Küvetten für die Gasanalyse K kontaminieren. Mit der Temperatur von 120 °C sollte die Kondensation von Wasser bzw. Salzsäure vermieden werden.

Die erste auf ca. 120 °C temperierte Quarzglas-Küvette K war im Strahlengang eines UV/VIS-Spektrometers (Analyse der Cl<sub>2</sub>-Konzentration) positioniert, die zweite (120 °C) in dem Strahlengang eines NIR-Spektrometers (Analyse der H<sub>2</sub>O-Konzentration).

### 5.2.2 Vorbereitung der Salzmischungen

Die Salze, die beim Erwärmen keine signifikante Hydrolyse aufweisen (LiCl, NaCl und KCl), wurden vor den Versuchen ohne Schutzgas getrocknet (z.B. KCl bei 200 °C 24 h [KA74]). Für die Salze, die auf Hydrolyse oder Oxidation anfällig sind (AlCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> und LaCl<sub>3</sub>), wurden separate Methoden eingesetzt. Zum Beispiel wurde CuCl<sub>2</sub>, um die Reste von Hydroxidchlorid und Hydratwasser zu entfernen, bei 150 °C unter HCl-Atmosphäre vorbehandelt [KA74].

Die getrockneten Salze wurden getrennt fein gemörsert und direkt als eine feste Mischung unter Ar im Reaktor unmittelbar vor dem Versuch langsam in ca. 1 h geschmolzen.

### 5.2.3 Bestimmung der Gaszusammensetzung und Umsatzberechnungen

Die Wasserdampf- und Chlorgaskonzentration am Reaktorausgang wurden in der Regel kontinuierlich über das NIR- und UV-Spektrometer alle 60 s ermittelt.

Vor und nach dem Versuch bei Gasströmen bis 100 L<sub>25°C</sub>/h wurden alle Gasleitungen 10...20 min mit Ar gespült, um Referenzmessungen für die Grundlinienkorrektur der jeweiligen spektroskopischen Aufnahme durchzuführen.

Bei Gasströmen von über 100 L<sub>25°C</sub>/h wurden die Referenzmessungen jede Stunde aufgenommen oder alternativ wurden die Gase nur zum Zeitpunkt der Messung durch den Absorber und durch die Küvetten geleitet. In diesem Falle wurden die Messküvetten zwischen den Messungen auf Spülung mit Argon umgestellt.

Die Absorptionsbanden im NIR-Bereich (Abb. 5.2) wurden für die Wasserbestimmung in den Grenzen zwischen 1290 und 1510 nm ausgewertet. Nach Abzug des Untergrundes ergab sich für die resultierende Fläche  $F_{\text{Abs.}}$  ein linearer Zusammenhang mit dem Wassergehalt  $c(\text{H}_2\text{O})$  in mol % (Gl. 5.1).

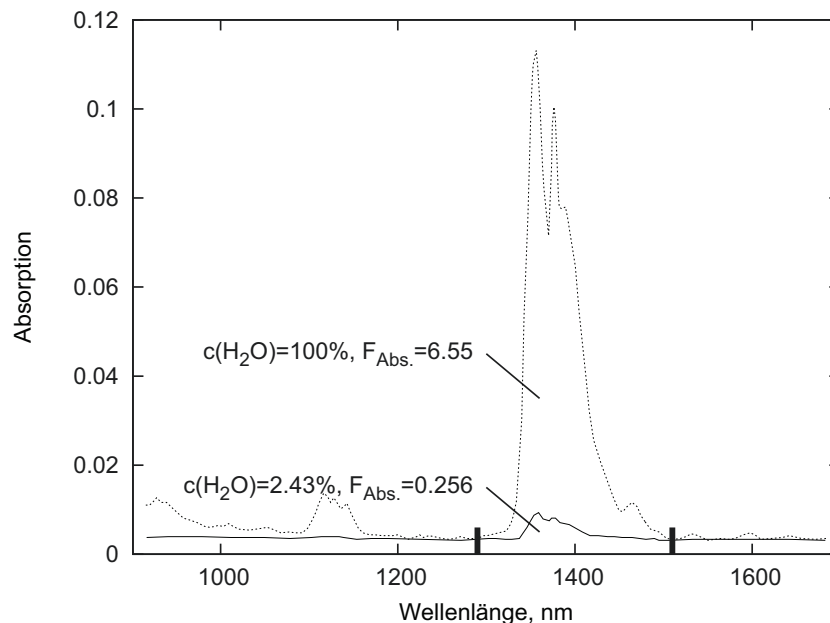


Abbildung 5.2: Kalibrierung des NIR-Spektrometers für die quantitative Wasserbestimmung in der Gasphase mit Integrationsgrenzen von 1290...1510 nm (H<sub>2</sub>O-Absorptionsbanden)

$c(\text{H}_2\text{O}) = 100 \%$  nach Verdrängung der Luft mit Wasserdampf bei 120 °C

z.B.  $c(\text{H}_2\text{O}) = 2.43 \%$  nach der Entstehung des Gleichgewichtes mit flüssigem Wasser (100 %-ige Feuchtigkeit) in der Messküvette bei 24.5 °C

alle Konzentrationswerte beziehen sich auf  $t = 120 \text{ °C}$

$$c(\text{H}_2\text{O}) = 100 \% \cdot F_{\text{Abs.}} / 6.55 \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Die Genauigkeit der H<sub>2</sub>O-Konzentrationsbestimmung von ca. 0.2 mol % (absoluter Fehler) resultiert aus der Genauigkeit der Bestimmung der Fläche unter der Bande und der Differenz zwischen wiederholten Aufnahmen. Die minimal detektierbare H<sub>2</sub>O-Konzentration war 0.5 mol %.

Das UV/VIS-Spektrometer wurde für die Bestimmung des Chlors in der Gasphase mithilfe der verschiedenen, durch den Gas-Regler definierten "Ar+Cl<sub>2</sub>"-Gasmischungen kalibriert (Abb. 5.3, a). Die Reproduzierbarkeit der Bestimmung der Cl<sub>2</sub>-Konzentration

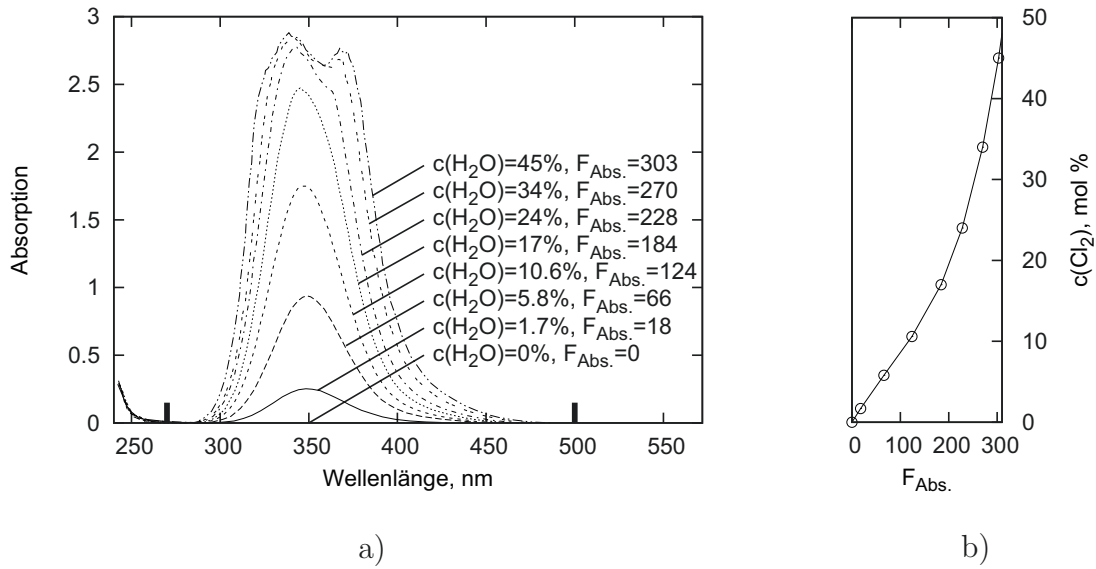


Abbildung 5.3: Kalibrierung des UV/VIS-Spektrometers für die quantitative Chlorbestimmung in der Gasphase mit Integrationsgrenzen von 270...500 nm ( $\text{Cl}_2$ -Absorptionsbanden)

a) - Absorptionsbanden der synthetischen Ar/ $\text{Cl}_2$ -Gasmischungen,  $\dot{V} = 30 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$

b) - Chlor-Kalibrierungsfunktion  $c(\text{Cl}_2) = f(F_{\text{Abs.}})$  Gl. 5.2

alle Konzentrationswerte beziehen sich auf  $t = 120^\circ\text{C}$

betrug ca. 0.1 % (absoluter Fehler). Die minimal detektierbare  $\text{Cl}_2$ -Konzentration war 0.2 mol %, die maximale - 20 mol %. Im Intervall von 20 bis 100 mol % waren die Banden, wegen der zu starken Absorption, im Maximum abgeschnitten, was eine sichere Auswertung erschwerte.

Für die Bestimmung der Chlorkonzentration wurde aus der Kalibrierung (Abbildung 5.3, b) für den signifikanten Bereich bis 40 mol % Gleichung Gl. 5.2 abgeleitet.

$$c(\text{Cl}_2) = 0.109 \cdot F_{\text{Abs.}} - 4.19 \cdot 10^{-4} \cdot F_{\text{Abs.}}^2 + 1.78 \cdot 10^{-6} \cdot F_{\text{Abs.}}^3 \quad (\text{Gl. 5.2})$$

Die Kalibrierung der Wasser- und Chlor-Bestimmung wurde regelmäßig sowie nach jeder Veränderung in der Apparatur mit 2 bis 3 Punkten neu geprüft. Die Gleichungen Gl. 5.1 und Gl. 5.2 blieben stets erhalten.

Die Gaslöslichkeit in Salzschnmelzen wurde für Ar,  $\text{Cl}_2$ , HCl und  $\text{H}_2\text{O}$  von [TB91] bewertet. Die Löslichkeiten liegen im Bereich von 0.05 bis 1 mmol/ $\text{L}_{\text{Schmelze}}/\text{bar}$  ( $600^\circ\text{C}$ ). Bei einem verwendeten Schmelzvolumen von maximal 0.2 L entstehen über die Gaslöslichkeit Volumeneffekte von 10 mL, die bei Strömungsgeschwindigkeiten von 10  $\text{L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$  keine Rolle spielten. Mit den ermittelten Konzentrationen konnten so die Umsatzberechnungen für die Versuche erfolgen.

Bei stationären Prozessbedingungen lassen sich Umsatzberechnungen aus der Summe der Stoffmengen der einzelnen Komponenten entsprechend der Reaktion  $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  ermitteln.

Somit kann der Stoffmengenanteil von  $\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wie folgt mit den Stoffmengenflüssen am Reaktorausgang ( $\dot{n}$ , mol/Zeit) in Zusammenhang gebracht werden:

$$c(\text{H}_2\text{O}) = 100 \% \cdot \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} / \dot{n} \quad (\text{Gl. 5.3})$$

$$c(\text{Cl}_2) = 100 \% \cdot \dot{n}_{\text{Cl}_2} / \dot{n} \quad (\text{Gl. 5.4})$$

Im stationären Zustand soll die Konzentration von  $\text{H}_2\text{O}$  gleich der  $\text{Cl}_2$ -Konzentration sein:

$$c(\text{Cl}_2) = c(\text{H}_2\text{O}) \quad (\text{Gl. 5.5})$$

Der gesamte Stoffdurchfluss  $\dot{n}$  wird durch die Stoffmengenflüsse  $\dot{n}_{\text{HCl}}$  und  $\dot{n}_{\text{O}_2}$  vor der Reaktion sowie durch die gemessene Chlorkonzentration mit Gl. 5.6 wiedergegeben:

$$\dot{n} = (\dot{n}_{\text{HCl}} + \dot{n}_{\text{O}_2}) / (1 + \frac{1}{2} \cdot c(\text{Cl}_2) / 100) \quad (\text{Gl. 5.6})$$

Die Endkonzentrationen von Sauerstoff und Chlorwasserstoff ergeben sich wie folgt:

$$c(\text{O}_2) = 100 \% \cdot (\dot{n}_{\text{O}_2} - \frac{1}{2} \cdot c(\text{Cl}_2) \cdot \dot{n} / 100) / \dot{n} \quad (\text{Gl. 5.7})$$

$$c(\text{HCl}) = 100 \% \cdot (\dot{n}_{\text{HCl}} - 2 \cdot c(\text{Cl}_2) \cdot \dot{n} / 100) / \dot{n} \quad (\text{Gl. 5.8})$$

Den HCl-Umsatz beschreibt Gl. 5.9:

$$\text{HCl-Umsatz} = 100 \% \cdot 2 \cdot c(\text{Cl}_2) \cdot \dot{n} / (100 \cdot \dot{n}_{\text{HCl}}) \quad (\text{Gl. 5.9})$$

Die resultierende Chlorerzeugungsrate wird mit Gl. 5.10 beschrieben:

$$\text{Cl}_2\text{R} = c(\text{Cl}_2) \cdot M(\text{Cl}_2) \cdot \dot{n} / V_{\text{Schmelze}} \quad (\text{Gl. 5.10})$$

Im Verlauf des Versuches sammelten sich im Absorber auf Raschigringen  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}_{(\text{s})}$ ,  $\text{CuCl}_{(\text{s})}$  und  $\text{CuCl}_{2(\text{s})}$ . Die geringe Menge von  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ , das sich im Absorber bildete  $< 0.1 \text{ g}$   $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  entsprach  $< 0.008 \text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$ . Diese Menge des Wassers (ca. 10 mL) konnte die Ergebnisse der Gasanalyse auch im Falle der Impulsversuche nicht verfälschen.

Die Zeit ( $t_{\text{tot.}}$ ) zwischen der Veränderung des Ausgangsgasgemisches und dem mit diesem Gemisch kompletten Füllen des Gesamtvolumens der verwendeten Apparatur wurde in jedem Versuch berechnet. Zum Beispiel betrug  $t_{\text{tot.}}$  für die Gasphase bei einem Gasdurchsatz von 10  $\text{L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$  mit dem Volumen der Gasphase im Reaktor  $\text{Re}_1$  von 60 mL ca. 2 min, für den Reaktor  $\text{Re}_3$  betrug  $t_{\text{tot.}}$  bei einem Gasdurchsatz von 100  $\text{L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$  ca. 3 min.

#### 5.2.4 Bestimmung der Schmelzenzusammensetzung

Die Änderung der Schmelzenzusammensetzung wurde während des Versuches mittels der in § A.8 (S. 164) beschriebenen nasschemischen Analyse der Schmelze auf  $\text{Cu}^{+}$ -,  $\text{Cu}^{+2}$ - und  $\text{CuO}$  bestimmt. Die Proben der Schmelze wurden direkt aus dem begasten Reaktor durch eine Inspektionsöffnung mithilfe eines Quarzglas-Schöpföffelchens entnommen.

Alternativ konnte die Veränderung der Schmelzenzusammensetzung aus der Massenbilanz über die summarischen Mengen der gebildeten  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cl}_2$  berechnet werden.

#### 5.2.5 Charakteristik der Reaktoreinsätze Spirale und Fritte

Im Einsatz "Spirale", der dem Mammutpumpe-Prinzip ähnlich war, wurde das Gas über eine Düse D (Abb. 5.4, a) in die in eine Schmelze eingetauchte Quarzwendel eingeführt. Das Gas strömte dann in zählbaren Gasblasen (Abb. 5.4, b) in Kontakt mit der Schmelze innerhalb von ca. 0.7 s nach oben. Die Spirale mit einer Gesamtlänge

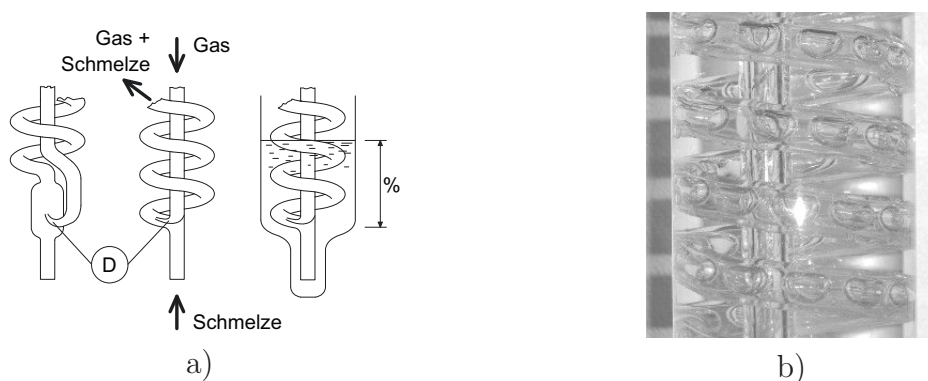


Abbildung 5.4: Aufbau des Reaktoreinsatzes "Spirale"

a) in der Mitte - in dieser Ausführung können sich die Reaktionsgase nach oben durch helixförmiges Röhrchen in kleinen Blasen (b) bewegen aber nur bis  $\dot{V} = 30 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$ . Das Abreißen der Blasen von der Düse (D) wird mit kleinem Kapillardurchmesser erleichtert

a) links - die verbesserte Variante, in der die Blasen sich auch bei höheren Gasströmen ( $\dot{V} = 30 \dots 60 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$ ) nicht zusammenschließen

a) rechts - Höhe des Schmelzenpiegels in % von Gesamthöhe der Spirale

b) kleine Blasen in der helixförmigen Spirale bei  $\dot{V} = 10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$  im  $\text{Re}_1$  bei Ar-Begasung in Wasser (als Beispiel)

von 500 mm und einem Innendurchmesser von 3.8 mm hatte 5 mL Spiralvolumen, das als effektives Reaktionsvolumen angesehen werden könnte.

Die in der Spirale im laminaren Strömungsregime aufsteigenden Gasblasen transportieren immer genügend Schmelze mit nach oben<sup>1</sup>, sodass die Schmelze/Gas-Kontaktfläche sowie der Umsatz unabhängig von der Position des Schmelzenpegels (Abb. 5.4, a) rechts) konstant blieben. Dies belegen die mit unterschiedlichen Pegelständen gemessenen  $\text{Cl}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen (Abb. 5.6, a), S. 80).

Die Grenzfläche Gas/Schmelze  $F$  wird für die Spirale auf etwa  $60 \text{ cm}^2$  geschätzt. Hinzu käme als Reaktionsfläche noch ca.  $8 \text{ cm}^2$  vom Schmelzenpegel selbst. Diese Grenzflächen kann man als die effektive Reaktionsfläche ansehen.

Die tatsächliche Reaktionstemperatur in der "Spirale" war, wegen des langen Weges der Gase durch die Kapillare und der großen Wärmeaustauschfläche, der gemessenen Reaktortemperatur gleich.

Der Einsatz "Fritte" war ein Glasrohr mit seitlich angesetzter und von unten verschlossener, poröser Quarzglas-Platte (Abb. 5.5, a). Im Reaktor fand der Kontakt zwischen Schmelze und Gasmischung sowohl im Einsatz, der während des Versuches mit Schmelze benetzt war, als auch in den kleinsten Blasen, die dynamisch stabile Schäume gebildet haben, statt. Das Schaumvermögen der verwendeten Schmelzen hat nicht nur die Kontaktfläche, sondern auch den Reaktionsraum vergrößert. Es kann somit zu unterschiedlichen spezifischen Chlorerzeugungsraten kommen je nachdem, ob auf das "Schaumvolumen+Schmelzenvolumen" oder auf die Masse der Schmelze bezogen wird.

Das Verhalten der Blasen über der Fritte in Metallchlorid-Schmelzen wurde zuerst mit einer  $\text{LiCl-KCl}$ -Schmelze ( $\text{LiCl } 59.2 \text{ mol } \%$ ) bei  $400^\circ\text{C}$  und mit Wasser bei  $25^\circ\text{C}$  untersucht. In beiden Flüssigkeiten waren drei unterscheidbare Zonen zu beobachten. In der unteren Zone überwogen die kleinsten bis  $\varnothing 3 \text{ mm}$  Blasen, die sich nur senkrecht

<sup>1</sup>zum Beispiel betrug der Schmelzedurchsatz in einer  $\text{LiCl-KCl}$ -Schmelze ( $\text{LiCl } 59.2 \text{ mol } \%$ ) bei  $450^\circ\text{C}$  und einem Gasdurchsatz von  $10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$  ca.  $30 \dots 50 \text{ mL}_{\text{Schmelze}}/\text{min}$ , dabei betrug  $t_{\text{tot.}}$  für  $80 \text{ mL}$  Schmelze ca.  $8 \dots 5 \text{ min}$

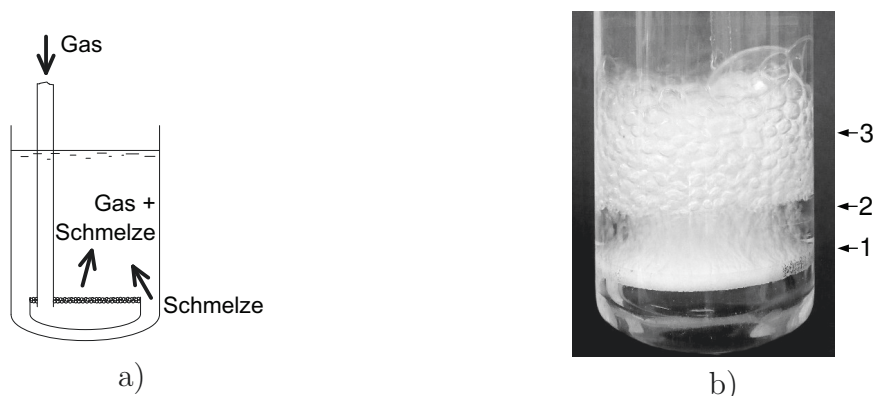


Abbildung 5.5: Aufbau des Reaktoreinsatzes "Fritte"

- a) Reaktionsgase passieren durch eine poröse Quarzglas-Platte dann durch Schmelze als Blasen  
 b) drei sichtbare Blasen-Zonen im Re<sub>3</sub> mit F<sub>g</sub> bei  $\dot{V}(\text{Ar}) = 1000 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$  (in Wasser als Beispiel)

nach oben bewegten (vgl. Abb. 5.5, b). In Wandnähe war ein blasenfreier Bereich des Schmelzengegenstroms. In der zweiten (mittleren) Zone haben sich die Blasen ( $\varnothing$  ca. 5 mm) turbulent, ohne einen Bereich eines Gegenstroms bewegt (vgl. Abb. 5.5). Die Grenze zur ersten Zone war deutlich sichtbar. Die dritte Zone bestand aus den koalysierenden großen Blasen ( $\varnothing$  bis 1.5 cm), die sich nur nach oben bewegten. In Wasser war die zweite Zwischenzone nicht immer deutlich erkennbar.

Optische Strömungsbeobachtungen in Kupfer(II)-chlorid-haltigen Schmelzen konnten, wegen der Undurchsichtigkeit, nicht durchgeführt werden. Die Schmelzen- und Schaumhöhe wurden mit der Höhe der erstarrten Schmelze an einem getauchten Glasstab vermessen. Am Beispiel der NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze (Tab. A(T).15, S. 140) ließ sich das Ausmaß der Schaumbildung aufzeigen. Die Schaumbildung war im Vergleich zu Wasser viel größer. Oft stiegen die Blasen bis an den oberen Reaktorrand. Das Schaumvolumen hing von den Versuchsbedingungen wie Gasstrom, Reaktordurchmesser und Schmelzenhöhe ab und war meistens 4- bis 8-mal größer als das Volumen der Schmelze.

Die sich ausbildende stark vergrößerte<sup>2</sup> Flüssigkeit/Gas-Kontaktfläche sowie die Kontaktzeit der Gase mit dem Einsatz "Fritte" waren nicht abschätzbar. Wenn die Oberfläche der "Fritte" mit Schmelze imprägniert ist, sollte, laut einem Versuch mit dem System CuCl<sub>2</sub>-KCl (62.5 mol % KCl), die ganze Reaktion jedoch meistens in der Fritte ablaufen (Abb. 5.6, b). In dem Versuch wurde die Fritte F<sub>g</sub> (Tab. A(T).36, S. 163) mit dem Salzgemisch bedeckt. Das Gemisch wurde bei 450 °C im geschlossenen Reaktor Re<sub>3</sub> unter Ar-Atmosphäre geschmolzen, sodass das Innenvolumen der Fritte gleichmäßig benetzt war. Das Gesamtvolumen der Schmelze betrug ca. 8 mL. Unter Berücksichtigung des Porenvolumens der Fritte blieb aber nicht mehr als 4 mL der Flüssigkeit in dem Einsatz zurück. Der restliche Teil bildete in dem Teller, der für die Fritte als Auflage (Abb. 5.5, a) diente, einen Schmelzenspiegel mit dem Durchmesser von <4 cm ( $F = 12 \text{ cm}^2$ ).

Nach dem Schmelzen wurde durch die Fritte eine Gasmischung HCl/O<sub>2</sub> = 1:2 mit der Strömungsgeschwindigkeit von 40 L<sub>25°C</sub>/h geleitet (Abb. A(F).5, S. 140). Die Chlor- und die Wasserdampfkonzentrationen waren schon nach ca. 30 min ausgeglichen und betrugen weitere 90 min ohne Tendenz zur Abnahme 8.0...8.5 mol %.

Den Überblick über die Charakteristika der Einsätze gibt nachfolgende Auflistung

<sup>2</sup>Fläche der geöffneten Poren wurde nach Herstellerangaben als 1500...2000 cm<sup>2</sup> abgeschätzt



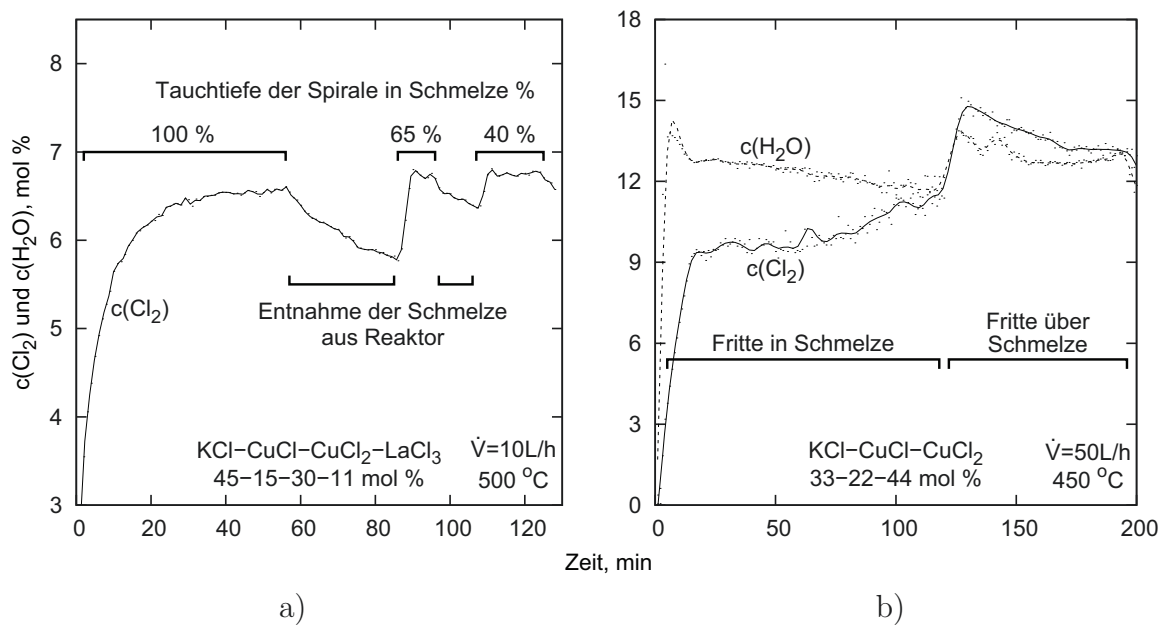


Abbildung 5.6: Einfluss der Anordnung der Einsätze "Spirale" und "Fritte" auf Reaktorproduktivität

a) Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang von der Tauchtiefe der Spirale in der Schmelze.  $\text{Re}_1$ , 200 g Schmelze  $\text{KCl-CuCl-CuCl}_2\text{-LaCl}_3$ , Gasmolverhältnis  $\text{HCl/O}_2 = 1:2$  (Tab. A(T).14, S. 138). Die Herabsetzung der Chlor-Konzentration bei der Entnahme passiert infolge des geöffneten Reaktordeckels

b) Abhängigkeit der Chlor- und Wasserkonzentration am Reaktorausgang von der Anordnung der Fritte in der Schmelze.  $\text{Re}_3$ ,  $\text{F}_g$ , Schmelze  $\text{KCl-CuCl-CuCl}_2$ , Molverhältnis  $\text{HCl/O}_2 = 1:2$  (Tab. A(T).16, S. 141)

wieder, wobei mit "+" die Vorteile und mit "-" die Nachteile markiert sind:

#### 1. Reaktor mit Spirale:

- + definierte Kontaktfläche,
- kleine Kontaktfläche und kleine Chlorerzeugungsrate,
- + kontrollierbare Reaktionstemperatur,
- + ohne Risiko der Spirale-Verstopfung,
- + reproduzierbare Ergebnisse.

#### 2. Reaktor mit Fritte:

- unbestimmte Kontaktfläche,
- + große Kontaktfläche und große Chlorerzeugungsrate,
- schlecht kontrollierbare Reaktionstemperatur,
- Risiko der Verstopfung (kleine Poren),
- schlecht reproduzierbare Ergebnisse.

Der Einfluss dieser Einsätze auf die resultierende Chlorerzeugungsrate wurde mit verschiedenen " $\text{HCl}+\text{O}_2$ "-Gasgemischen unter stationären Bedingungen in unten beschriebenen Versuchen geprüft.

### 5.3 Versuche mit Salzmischungen auf der Basis von Kupferchlorid

#### 5.3.1 Stationäre Strömungsverhältnisse

##### Durchführung der Versuche

Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 400 und 500 °C. Die Schnmelzen wurden mit verschiedenen "HCl+O<sub>2</sub>"-Gasmischungen (HCl/O<sub>2</sub> = 2:1...1:3) bis zum Erreichen stationärer Bedingungen begast. Der stationäre Zustand zeichnete sich dabei durch eine konstante Zusammensetzung der Gase am Reaktorausgang aus.

Theoretisch würden sich die in Tabelle 5.2 gelisteten Chlor- bzw. Wasserkonzentrationen während der Begasung der Schnmelzen mit den "HCl+O<sub>2</sub>"-Mischungen nach der Einstellung des Gleichgewichtes in der Gasphase ergeben.

Tabelle 5.2: Berechnete Chlor- und Wasserkonzentrationen für das Gleichgewicht im System HCl-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> (entspr. der Reaktion  $4\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ ) bei verschiedenen Temperaturen und Ausgangsgasmischungen (errechnet aus Reinstoffdaten von [BKK77] Tab. A(T).1, S. 125)

Ausgangs- gasmischung, HCl/O <sub>2</sub> mol/mol	nach Gleichgewicht c(Cl <sub>2</sub> ), c(H <sub>2</sub> O), mol %				
	t, °C				
	400	425	450	475	500
1:3	11.3	11.0	10.6	10.2	9.9
1:2	15.3	14.8	14.3	13.8	13.3
1:1	23.5	22.6	21.8	20.9	20.1
2:1	31.5	30.2	29.0	27.6	26.3

Die berechneten Konzentrationen stellen die maximal erreichbaren Konzentrationen unter stationären Bedingungen unabhängig von Katalysatormedium dar und werden für den Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen verwendet.

Für den Vergleich der Versuchsergebnisse mit dem Salzschnmelzenmodell wurden die in Tabelle 5.3 gelisteten Gleichgewichtschlorkonzentrationen über den meisten Ausgangssalzmischungen zusammengestellt. Aber da die Veränderung der Schnmelzenzusammensetzung während der Einstellung des jeweiligen stationären Regimes das Gleichgewicht zwischen der Gasphase und Schnmelze beeinflusst, sind die berechneten Cl<sub>2</sub>-Konzentrationen nur als Orientierungswerte zu betrachten.

Die maximal erreichbaren Chlorkonzentrationen in Anwesenheit von kupferchloridhaltigen Schnmelzen als Katalysator lassen sich von der Gesamtheit der theoretischen Grenzen, die sich aus den Tabellen 5.2 und 5.3 ergeben, bestimmen. Zum Beispiel wird sich die theoretisch erreichbare Chlorkonzentration (3.3 mol % Cl<sub>2</sub>) bei der Begasung der NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schnmelze (45-18-37 mol %) mit dem Gasgemisch HCl/O<sub>2</sub> = 1:2 bei 400 °C, abgesehen von der sich verändernden Schnmelzenzusammensetzung, im Wesentlichen auf den geringen Zersetzungsdruck der Schnmelze beschränkt und nicht auf das Gleichgewicht der Reaktion  $4\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  (15.3 mol % Cl<sub>2</sub>). Bei 500 °C wird sich die Cl<sub>2</sub>-Konzentration in dem Prozess auf das Gleichgewicht der Reaktion zwischen HCl und O<sub>2</sub> beschränkt (13.3 mol % Cl<sub>2</sub>) und nicht auf den Zersetzungsdruck der Schnmelze (92.5 mol % Cl<sub>2</sub>).

Tabelle 5.3: Nach dem Modell berechnete Chlorkonzentrationen über den Schnmelzen (Alk-Cl)-CuCl-CuCl<sub>2</sub> der Ausgangszusammensetzungen aus Tab. 5.4 bei verschiedenen Temperaturen entsprechend der Reaktion  $2\text{CuCl}_{2(l)} \rightleftharpoons 2\text{CuCl}_{(l)} + \text{Cl}_{2(g)}$

№	Salzmischungen, Salz - (mol %)	c(Cl <sub>2</sub> ) nach Reaktion 5.3, mol %						
		t, °C						
		350	375	400	425	450	475	500
1.	KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (33-22-44)	0.1	0.6	2.5	6.5	14.7	31.0	62.1
2.	KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (45-18-37)	0.1	0.2	0.5	1.5	3.6	8.4	18.3
3.	KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (58-14-28)	0.01	0.02	0.1	0.2	0.5	1.3	3.3
4.	LiCl-KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (13.5-31.5-18-37)	0.2	0.5	1.4	3.4	7.8	16.8	34.4
5.	LiCl-KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (19.5-25.5-18-37)	0.2	0.8	2.0	4.8	10.7	22.4	44.6
6.	NaCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (45-18-37)	0.1	0.8	3.3	10.5	22.9	47.3	92.5

### Arbeiten mit Reaktoreinsatz "Spirale"

Die Versuche wurden im Reaktor Re<sub>1</sub> (190 mL) mit dem Einsatz "Spirale" durchgeführt. Zuerst wurden sechs CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schnmelzmischungen mit einem Ausgangsmolverhältnis  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{+2} = 1:2$  unter Zusatz von Alkalimetallchlorid bei einer Gasgeschwindigkeit von 10 L<sub>25°C</sub>/h untersucht. Die Mengenverhältnisse wurden in Hinsicht auf möglichst niedrige Schnmelztemperaturen sowie die Beeinflussung der Stabilität von CuCl<sub>2</sub> variiert (Tab. 5.1, S. 73).

Aus den Vorversuchen mit der CuCl<sub>2</sub>-reichen Mischung KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (45-18-37 mol %) beim Gasstrom von 10 L<sub>25°C</sub>/h wurde festgestellt, dass das stationäre Regime unter Begasung der frischen Schnmelze mit "HCl+O<sub>2</sub>"-Mischung im Molverhältnis 2:1 und der Schnmelze nach einer langen Ar-Begasung mit dem Gemisch HCl/O<sub>2</sub> = 1:2 bei 500 °C in 100...150 min erreicht wird. Abbildung 5.7 zeigt die zeitliche Einstellung der Cl<sub>2</sub>-Konzentration bei der Begasung mit beiden HCl/O<sub>2</sub>-Gemischen. Zur Chlorverarmung führte die Begasung mit einem Gemisch HCl/O<sub>2</sub> = 2:1. Zur Chloranreicherung nach der Ar-Begasung führte die Begasung mit dem Gemisch HCl/O<sub>2</sub> = 1:2.

Für die meisten zu untersuchenden Salzmischungen wurden die Versuche bei 500 °C begonnen. Dann wurde die Einstellung des stationären Zustandes für ein gegebenes "HCl+O<sub>2</sub>"-Gasgemisch abgewartet. Nach der Einstellung des stationären Zustandes wurde die Temperatur auf 450 °C abgesenkt, wieder die Einstellung des stationären Zustandes abgewartet und schließlich dies bei 400 °C wiederholt. Abbildung 5.8 gibt einen typischen zeitlichen Verlauf der dabei zu beobachtenden Chlorgaskonzentration wieder.

Eine Übersicht über die Versuche mit den (LiCl-NaCl-KCl)-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schnmelzen und dem Gasstrom von 10 L<sub>25°C</sub>/h wurde in Tabelle 5.4 zusammengestellt.

Die Reproduzierbarkeit der Versuchse unter den stationären Bedingungen mit dem Gasstrom von 10 L<sub>25°C</sub>/h wurde am Beispiel der Mischung NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (45 mol % NaCl, Tab. 5.4 №6 vs. №7) geprüft. Die Abweichungen der detektierten Chlorkonzentration waren für die Temperaturen von 400, 450 und 500 °C nicht größer als ±0.07, ±0.6 und ±1.1 abs. mol %.

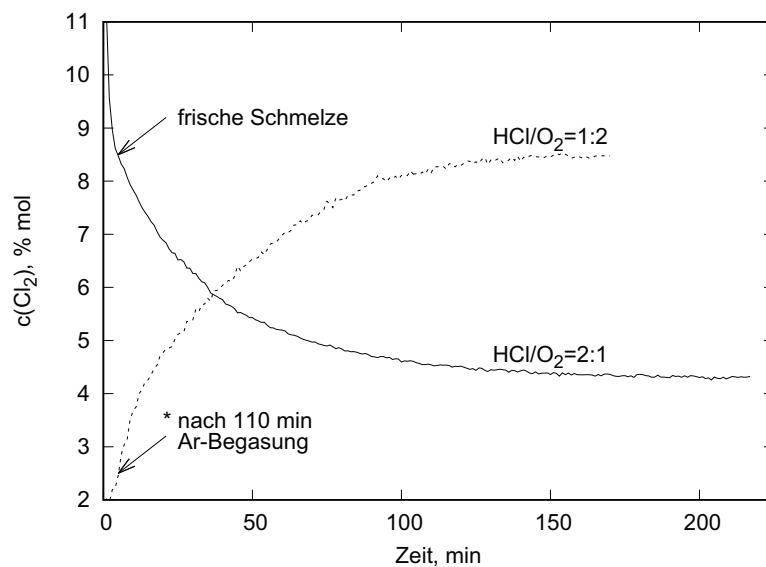


Abbildung 5.7: Zeitliche Entwicklung der Chlorkonzentration am Reaktorausgang unter "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der Schmelze bei der Einstellung des stationären Zustandes mit verschiedenen Verhältnissen der Reaktionsgase

R<sub>1</sub>, Spirale, 192 g Schmelze KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (45-18-37 mol %),  $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\dot{V} = 10\text{ L}_{25^{\circ}\text{C}}/\text{h}$

\* nach der Behandlung mit Gasmischung HCl/O<sub>2</sub> = 1:2 wurde die Schmelze 110 min C mit Ar gespült  
H<sub>2</sub>O-Konzentration wurde in dem Versuch nicht bestimmt

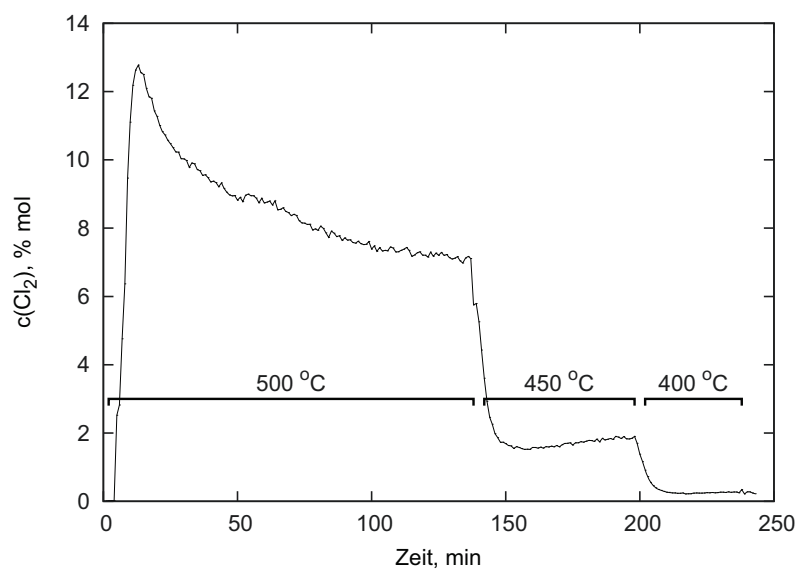


Abbildung 5.8: Zeitliche Entwicklung der Chlorkonzentration am Reaktorausgang unter einer "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der Schmelze mit stufenweiser Temperaturabsenkung

R<sub>1</sub>, Spirale, 197 g Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (45-18-37 mol %),  $\dot{V} = 10\text{ L}_{25^{\circ}\text{C}}/\text{h}$ , HCl/O<sub>2</sub> = 2:1

Tabelle 5.4: Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang, des HCl-Umsatzes und der resultierenden Chloreerzeugungrate unter "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der Schnmelzen bei stationären Bedingungen von der Temperatur, dem Verhältnis der Reaktionsgase und der Zusammensetzung der Ausgangssalzmischungen (Re<sub>1</sub>, Spirale, Schnmelzen (Alk-Cl)-CuCl-CuCl<sub>2</sub>,  $\dot{V} = 10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$ , Tab. A(T).17, S. 142)

Ausgangs- salzmischungen, № Salz - (mol %)	Ausgangs- gasmischung, HCl/O <sub>2</sub> mol/mol	nach Reaktion			berechneter			Cl <sub>2</sub> R, gCl <sub>2</sub> /h/L <sub>Schmelze</sub> <sup>†</sup>		
		c(Cl <sub>2</sub> ) <sup>†</sup> , mol %	%		HCl-Umsatz, %	t, °C		400	450	500
1. KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (33-22-44)	1:1	1.1	3.4	12.6	4	13	47	3.1	9.8	36.8
2. KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (45-18-37)	1:2	0.5	1.6	8.3	3	10	48	1.5	4.8	24.4
	1:1	0.5	1.5	7.8	2	6	30	1.3	4.4	22.8
	2:1	0.1	0.8	4.3	(0)	2	13	0.4	2.4	12.6
3. KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (58-14-28)	1:1	0.2	0.9	3.7	1	4	15	0.7	2.7	10.9
4. LiCl-KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (13.5-31.5-18-37)	1:2	0.6	1.9	8.8	3	11	51	1.6	5.5	25.7
	1:1	0.5	1.7	8.3	2	7	32	1.4	4.9	24.3
	2:1	0.2	1.0	4.6	(0)	3	14	0.5	2.8	13.5
5. LiCl-KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (19.5-25.5-18-37)	1:2	0.6	2.6	10.6	4	15	61	1.8	7.5	31.0
	1:1	0.6	2.6	10.1	2	10	38	1.7	7.5	29.4
	2:1	0.3	1.4	5.9	1	4	17	0.8	4.0	17.1
6. NaCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (45-18-37)	1:2	0.8	4.2	11.6	5	25	66	2.1	11.2	31.0
	1:1	0.5	2.9	9.4	2	11	36	1.4	7.7	25.1
	2:1	0.2	2.0	7.6	1	6	22	0.6	5.2	20.2
7. NaCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (45-18-37)	1:2	0.7	2.9	12.4	4	17	70	2.0	8.5	36.3
	1:1	0.6	2.8	11.7	2	11	44	1.8	8.2	34.3
	2:1	0.3	1.5	6.4	1	4	19	1.0	4.3	18.6

† H<sub>2</sub>O-Konzentration wurde nicht bestimmt aber soll unter stationären Bedingungen gleich der Cl<sub>2</sub>-Konzentrationen sein (Rk. 1.1)

‡ bezüglich der Gesamtmenge der Schnmelze ca. 80 mL. Umrechnung auf Spiralsvolumen ergibt um den Faktor 14 höhere Erzeugungsraten

Unter stationären Bedingungen stellen sich in der Schmelze zu jedem Prozessregime verschiedene  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{+2}$ -Verhältnisse ein. In Tabelle 5.5 sind die Analysenergebnisse der während des Versuches aus der NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze entnommenen Proben. Am Anfang des Versuches nach den ersten 130 min der "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung ( $\text{HCl}/\text{O}_2 = 2:1$ ) bei 500 °C reduziert sich die CuCl<sub>2</sub>-Konzentration von 37 mol % auf 31.8 mol %. Gleichzeitig nahm die CuCl-Konzentration bis ca. 23 mol % entsprechend zu. Bei der Senkung der Temperatur stiegen die CuCl<sub>2</sub>-Konzentrationen bis auf 32.2 mol % bei 450 °C und bis 32.6 mol % bei 400 °C. Eine solche Tendenz gibt für alle "HCl+O<sub>2</sub>"-Mischungen. Für das für die CuCl-Oxidation günstigere Verhältnis  $\text{HCl}/\text{O}_2 = 1:2$  erreichte die CuCl<sub>2</sub>-Konzentration bei 400 °C schon 35.4 mol %.

Tabelle 5.5: Analytisch ermittelte Gehalte an CuCl und CuCl<sub>2</sub> in NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze nach "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der Schmelze unter stationären Bedingungen in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Verhältnis der Reaktionsgase (Re<sub>1</sub>, Spirale, 197 g Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (NaCl 45 mol %),  $\dot{V} = 10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$ , Tab. A(T).17, S. 142, №44...52)

Ausgangs- gasmischung, HCl/O <sub>2</sub> , mol/mol	CuCl, mol %			CuCl <sub>2</sub> , mol %		
	t, °C					
	400	450	500	400	450	500
1:2	19.5	20.5	22.3	35.4	34.0	32.7
1:1	21.3	22.1	23.0	33.6	32.8	32.0
2:1	22.3	22.8	23.1	32.6	32.2	31.8

\* absolute mittlere Fehler der Analyse  $\pm 0.6 \%$

Ausgangszusammensetzung NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (45-18-37 mol %)

Aus den Versuchen mit den (LiCl-NaCl-KCl)-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelzen beim Gassstrom von  $10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$  (Tab. 5.4) geht Folgendes hervor:

1. zwischen 450...500 °C ergeben sich technisch verwertbare Chlorerzeugungsraten. Bei 400 °C liegen die Chlorkonzentrationen unter 1 mol %
2. die höchsten Cl<sub>2</sub>-Konzentrationen werden bei O<sub>2</sub>-Überschuss erhalten. Sinkt der O<sub>2</sub>-Anteil unter 50 % ab, fällt die Chlorkonzentration drastisch. Das gilt bei allen Temperaturen
3. sehr hohe Alkalichloridgehalte senken die Chlorausbeute (Tab. 5.4, №1, №2, №3)
4. NaCl erscheint aus Sicht der Reaktivität der Schmelze als der günstige Alkalichloridzusatz

Am Beispiel der Mischung NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> mit 45 mol % NaCl (Abb. 5.9) ist zu erkennen, dass die Chlorkonzentration bei einem  $\text{HCl}/\text{O}_2$ -Molverhältnis von 1:2 und der Temperatur von 500 °C ein Maximum mit  $c(\text{Cl}_2) = 12.4 \text{ mol \%}$  nahe am Gleichgewichtswert (Tab. 5.2, 13.3 mol % Cl<sub>2</sub>) hatte. Weitere Erniedrigung des  $\text{HCl}/\text{O}_2$ -Molverhältnisses bis 1:3 brachte zwar den Stoffumsatz von HCl bei 500 °C näher an den theoretischen Wert aber senkte die Chlorkonzentration im Vergleich zum Verhältnis der Reaktionsgase  $\text{HCl}/\text{O}_2 = 1:2$  (Abb. 5.9, a) und b). Zur deutlicheren Abnahme der Chlorkonzentration selbst bei 500 °C führte das für die Stöchiometrie günstigere Verhältnis 2:1 (Abb. 5.9, a).

Mit steigendem KCl-Anteil von 33 bis 58 mol % in der Kupferchlorid-Schmelze sank in dem untersuchten Temperaturintervall die Chlorgaskonzentration. Zum Beispiel bei

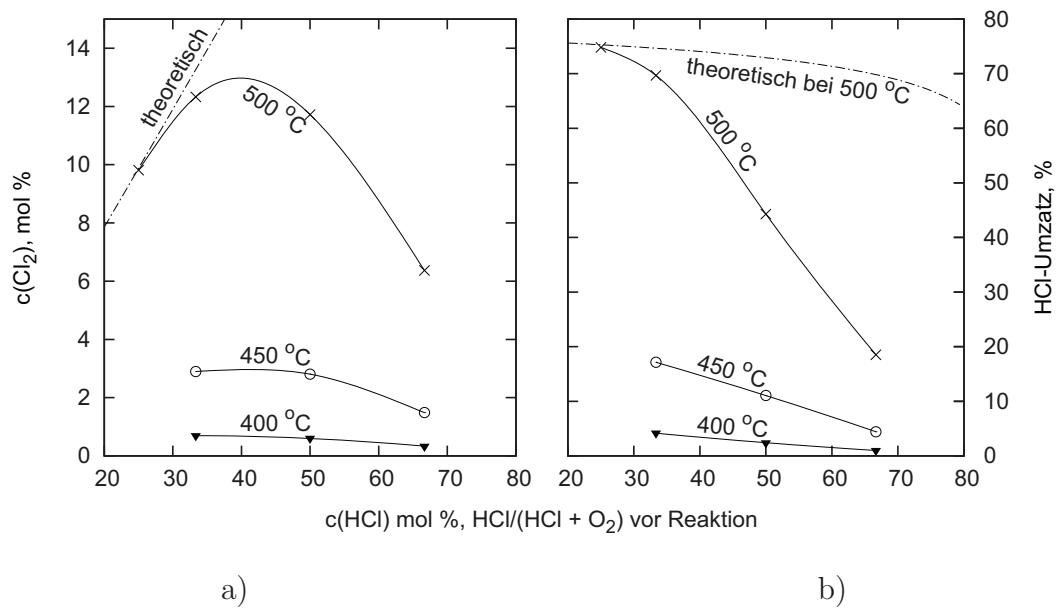


Abbildung 5.9: Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang und des HCl-Umsatzes unter "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der Schmelze bei stationären Bedingungen von dem Verhältnis der Reaktionsgase und der Temperatur (Tab. A(T).17, S. 142, №45...53)

a) Chlorkonzentration am Reaktorausgang

b) resultierender HCl-Umsatz

unterbrochene Linie - theoretische Chlorkonzentration und HCl-Umsatz (berechnet mit  $\log_{10} K_{500^\circ\text{C}}$  (Tab. 2.1) der Reaktion  $4\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ )

Re<sub>1</sub>, Spirale, 197 g Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (NaCl 45 mol %),  $\dot{V} = 10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$

500 °C und dem Molverhältnis  $\text{HCl}/\text{O}_2 = 1:1$  sank die  $\text{Cl}_2$ -Konzentration von 12.6 auf 3.7 mol %. Dies könnte durch die das  $\text{Cu}^{+2}$ -Kation stabilisierende Komplexbildungsreaktion mit KCl erklärt werden.

Bei sukzessiver Ersetzung des Kaliumchlorids durch LiCl in der KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze bis 19.5 mol % LiCl wurde eine klare Tendenz der Chlorkonzentrationszunahme beobachtet. So bei 500 °C und dem Gasmolverhältnis  $\text{HCl}/\text{O}_2 = 1:1$  stieg die Chlorkonzentration in der Gasphase von 7.8 auf 10.1 mol %.

Beim gleichen Alkalichloridgehalt von 45 mol % besaß die Mischung mit NaCl bei den untersuchten Temperaturen und Ausgangsgasmischungen im Vergleich zu den KCl- und "LiCl<sub>20</sub>%-KCl"-Mischungen die höchsten Chlorkonzentrationen. Zum Beispiel hatte die KCl-haltende Schmelze bei 500 °C mit dem Gasmolverhältnis  $\text{HCl}/\text{O}_2 = 1:2$  die Chlorkonzentration 8.3 mol % und das Gemisch mit NaCl - 12.4 mol %. Der direkte Vergleich eines 33 mol % NaCl-haltigen Systems mit dem entsprechenden KCl-System ist wegen der höheren Schmelztemperatur im System NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> nicht möglich.

Der Einfluss der Geschwindigkeit des Gasstromes ( $\text{HCl} + \text{Cl}_2$ ) auf die Chlorerzeugungsrate wurde für die Mischungen KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (KCl 45 mol %, Tab. 5.4, №2), LiCl-KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (LiCl 19.5, KCl 25.5 mol %, Tab. 5.4, №5) und NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (NaCl 45 mol %, Tab. 5.4, №6) bei verschiedenen Regimen  $\dot{V} = 6...60 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$  bei 500 °C untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 5.10 zusammengestellt.

Die Chlorerzeugungsrate stieg mit steigendem Gasstrom, wobei die Chlor- und Wasserkonzentrationen bei allen Mischungen bei 60  $\text{L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$  um die Hälfte abgenommen haben. Die NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Mischung besaß die maximale Chlorerzeugungsrate bei

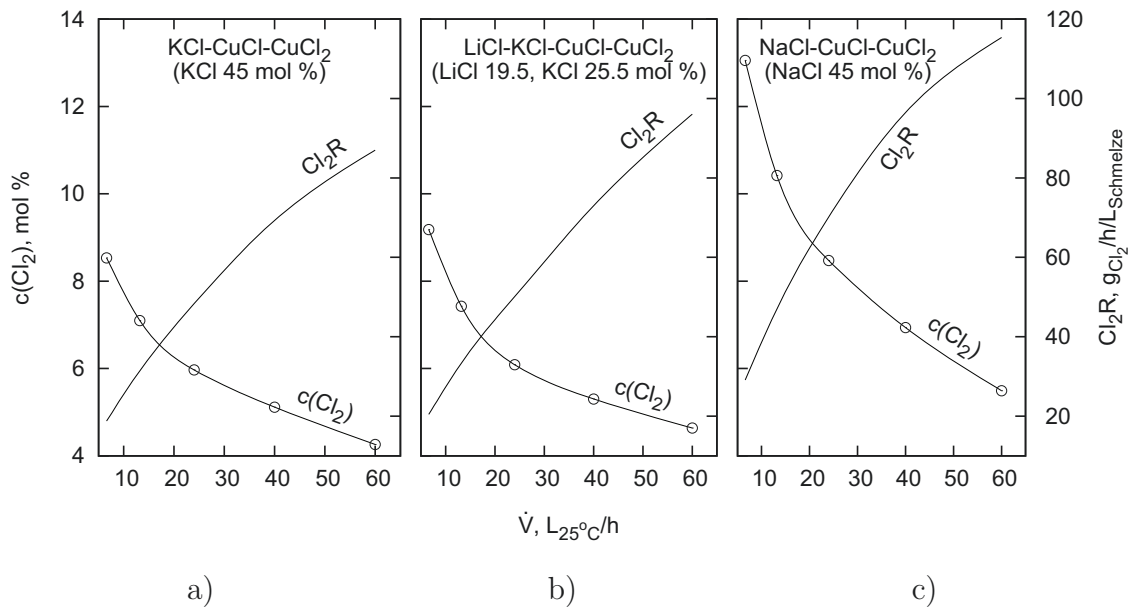


Abbildung 5.10: Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang und der Chlorerzeugungsrate unter einer "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung bei stationären Bedingungen von dem Gasstrom und der Schmelzenzusammensetzung (Tab. A(T).18, S. 147)

- a) Schmelze KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (KCl 45 mol %)
- b) Schmelze LiCl-KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (LiCl 19.5, KCl 25.5 mol %)
- c) Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (NaCl 45 mol %)

Re<sub>1</sub>, Spirale, t = 500 °C, Molverhältnis HCl/O<sub>2</sub> = 1:1

60 L<sub>25°C</sub>/h von ca. 120 gCl<sub>2</sub>/h/L<sub>Schmelze</sub> (bezogen auf das Gesamtschmelzenvolumen). Die Gasströme von über 60 L<sub>25°C</sub>/h wurden nicht untersucht, da die Reaktionsgase das helixförmige Röhrchen ohne die mitgezogene Schmelze passieren und somit ungenügend Kontakt mit der Schmelze besteht.

Neben den Alkalimetallchloriden als typische Cl<sup>-</sup>-Donatoren wurden auch die Lewis-sauereren Zusätze AlCl<sub>3</sub> (5 mol %, Tab. 5.6, №1) und ZnCl<sub>2</sub> (50 mol %, Tab. 5.6, №2) zu dem System CuCl-CuCl<sub>2</sub> getestet. Bei den Versuchen wurden die austretenden Gase während des Versuches, um die Verunreinigung des Absorbers und der Messküvetten mit flüchtigen Salzkomponenten zu vermeiden, nur für kurze Messungen durch die Küvetten geleitet. Die Ergebnisse der Versuche (Tab. 5.6) zeigen, dass die Chlorerzeugungsraten im Vergleich zur KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze (KCl 45 mol %) in dem betrachteten Temperaturintervall nicht wesentlich erhöht waren (Tab. 5.6: №1, №2).

Die Zugabe von LaCl<sub>3</sub> zu einer KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze sollte nach [RK67] die CuCl-Oxidation bei tiefen Temperaturen (400...450 °C) beschleunigen. In dieser Arbeit wurde die Mischung LaCl<sub>3</sub>-KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (11 mol % LaCl<sub>3</sub>), die laut den Angaben der Literatur die besten Katalysatoreigenschaften besaß, untersucht (Tab. 5.6, №3).

Im Vergleich zu den anderen Mischungen besaß die Schmelze mit LaCl<sub>3</sub> unter "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung bei 450 °C viel höhere Chlor- und Wasserkonzentrationen: mit dem Gasgemisch HCl/O<sub>2</sub> = 2:1 war die Chlorkonzentration c(Cl<sub>2</sub>) = 2.8 mol % und bei HCl/O<sub>2</sub> = 1:2 c(Cl<sub>2</sub>) = 3.9 mol %. Damit bestätigten sich die Befunde der Literatur. Bei 500 °C lagen aber die Chlorgehalte mit 6.4 mol % nicht wesentlich besser als bei den Mischungen ohne LaCl<sub>3</sub> (vs. Tab. 5.4, №2 oder №3).



Tabelle 5.6: Abhängigkeit der Chlor- und Wasserkonzentration am Reaktorausgang, des HCl-Umsatzes und der resultierenden Chlorerzeugungsrate unter "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der Schnmelzen bei stationären Bedingungen von der Temperatur, dem Verhältnis der Reaktionsgase und der Zusammensetzung der Ausgangssalzmischungen (Re<sub>1</sub>, Spirale, Schnmelzen: AlCl<sub>3</sub>-KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>, CuCl-CuCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub> und KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-LaCl<sub>3</sub>,  $\dot{V} = 10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$ , Tab. A(T).19, S. 148)

N <sup>o</sup>	Ausgangs- salzmischungen, Salz - mol %	Ausgangs- gasmischung, HCl/O <sub>2</sub> mol/mol	nach Reaktion						berechneter		Cl <sub>2</sub> R,			
			c(Cl <sub>2</sub> ), mol %			c(H <sub>2</sub> O) <sup>†</sup> , mol %			HCl-Umsatz, %		gCl <sub>2</sub> /h/L <sub>Schmelze</sub> <sup>†</sup>			
			400	450	500	400	450	500	400	450	500	400	450	500
1.	AlCl <sub>3</sub> -KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (5-40-18-37)	1:2	0.6	2.1	9.1				3	13	52	1.6	6.2	26.5
		1:1	0.5	2.1	8.7				2	8	33	1.3	6.1	25.3
		2:1	0.2	1.0	4.9				1	3	14	0.6	2.8	14.2
2.	CuCl-CuCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> (20-30-50)	1:2	0.5	1.9		0.6	2.2		3	11		2.3	8.7	
		1:1		1.7			1.6			7			7.9	
		2:1		1.6			1.6			5			7.6	
3.	KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> -LaCl <sub>3</sub> (45-15-30-11)	1:2	1.7	3.9	6.4	1.2	3.2	6.5	10	23	38	6.5	14.5	23.7
		1:1	1.2	3.3	6.4	1.3	3.3	7.0	5	13	25	4.5	12.1	23.5
		2:1	0.5	2.8	6.3	0.4	2.7	6.7	1	8	18	1.7	10.6	23.3
† H <sub>2</sub> O-Konzentration wurde nur für die Systeme CuCl-CuCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> und KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> -LaCl <sub>3</sub> bestimmt und soll unter stationären														

† H<sub>2</sub>O-Konzentration wurde nur für die Systeme CuCl-CuCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub> und KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-LaCl<sub>3</sub> bestimmt und soll unter stationären Bedingungen gleich der Cl<sub>2</sub>-Konzentrationen sein (Rk. 1.1)

‡ bezüglich der Gesamtmenge der Schnmelze ca. 80 mL. Umrechnung auf Spiralsvolumen ergibt um den Faktor 14 höhere Erzeugungsraten

### Arbeiten mit Reaktoreinsatz "Fritte"

Die Mischung NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (NaCl 45 mol %) wurde als eine Referenzschmelze noch mit dem Einsatz "Fritte" getestet. Vorversuche wurden in dem kurzen Reaktor mit der Länge von 230 mm und dem Schmelzvolumen von 70 mL (35 mL oder 44 mm über der Fritte) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.11 zusammengestellt.

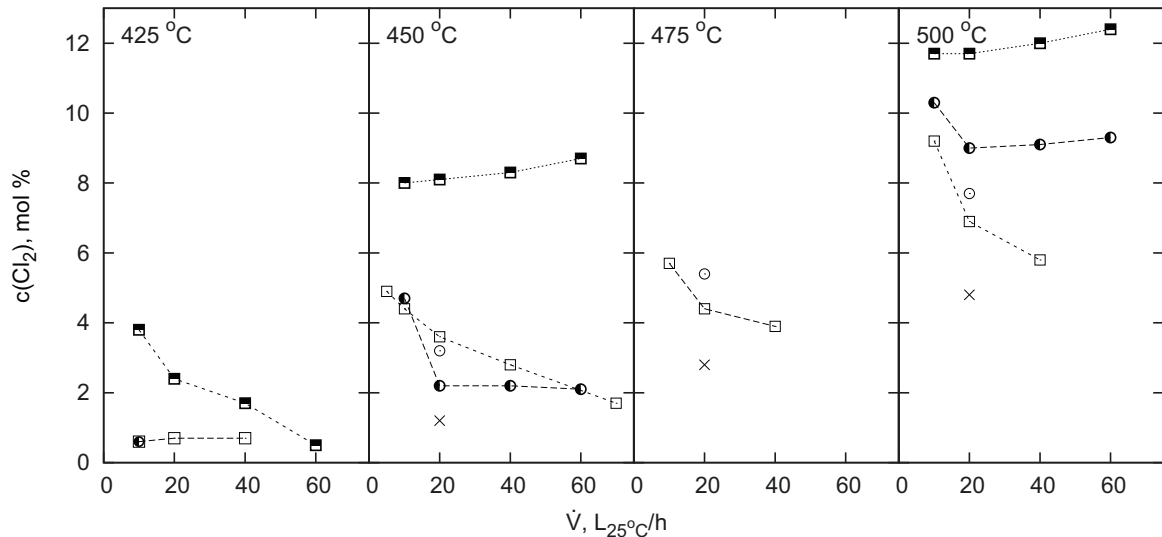


Abbildung 5.11: Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang unter "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der Schmelze bei stationären Bedingungen von der Temperatur, dem Verhältnis der Reaktionsgase und dem Gasstrom (Tab. A(T).20, S. 149 und Tab. A(T).22, S. 150)

Re<sub>1</sub>, F<sub>k</sub>, 35 mL/44 mm Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (NaCl 45 mol %) über der Fritte

Versuch aus Tab. A(T).20: ● - HCl/O<sub>2</sub> = 1:2, ■ - HCl/O<sub>2</sub> = 1:1

Versuch aus Tab. A(T).22: □ - HCl/O<sub>2</sub> = 1:1, ○ - HCl/O<sub>2</sub> = 1:2, × - HCl/O<sub>2</sub> = 2:1

In den Versuchen wurde gezeigt, dass die Chlorgaskonzentration bei der Verwendung des Einsatzes "Fritte" höher als beim Einsatz "Spirale" sein kann. Mit dem Gas-molverhältnis HCl/O<sub>2</sub> = 1:2 (Abb. 5.11, ●) und dem Verhältnis HCl/O<sub>2</sub> = 1:1 (Abb. 5.11, ■) hatte die Chlorkonzentration mit dem steigenden Gasstrom im Gegensatz zum Einsatz "Spirale" eine zunehmende Tendenz. Die maximale Chlorkonzentration für die Mischung NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> bei 450 °C für die Spirale mit dem Gas-molverhältnis HCl/O<sub>2</sub> = 1:2 und  $\dot{V} = 10$  L<sub>25°C</sub>/h betrug 4.2 mol % und für die Fritte F<sub>k</sub> (Tab. A(T).36, S. 163) mit einem für CuCl-Oxidation ungünstigeren Verhältnis HCl/O<sub>2</sub> = 1:1 und höherer Gasgeschwindigkeit  $\dot{V} = 60$  L<sub>25°C</sub>/h betrug sie ca. 9 mol % Cl<sub>2</sub>.

Die maximale Effektivität der Fritte wurde in den Versuchen bei 500 °C mit dem Gasstrom von 60 L<sub>25°C</sub>/h und dem Gas-molverhältnis HCl/O<sub>2</sub> = 1:1 erreicht. Bezogen auf die Gesamtmenge der Schmelze betrug die Erzeugungsrate 290 gCl<sub>2</sub>/h/L<sub>Schmelze</sub> (oder 580 gCl<sub>2</sub>/h/L<sub>Schmelze</sub> - bezogen auf die Schmelze über der Fritte). Bei 450 °C war die Reaktorproduktivität unter den gleichen Bedingungen etwas kleiner und betrug ca. 207 gCl<sub>2</sub>/h/L<sub>Schmelze</sub> (oder 414 gCl<sub>2</sub>/h/L<sub>Schmelze</sub> - bezogen auf die Schmelze über der Fritte).

Die Differenzen zwischen den einzelnen Vorversuchen aus Abbildung 5.11 können nur mit unregelmäßigen Teilverstopfungen der Fritte oder mit dem nicht kontrollierbaren Austragen der Schmelzenkomponenten aus der Reaktionszone in Form der Ablagerungen am kälteren Reaktoroberteil erklärt werden.

Um die Probleme mit Ablagerungsbildung zu vermeiden, wurden die nachfolgenden Versuche in einem längeren Reaktor  $Re_2$  (Lg. = 360 mm) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.12 grafisch dargestellt.

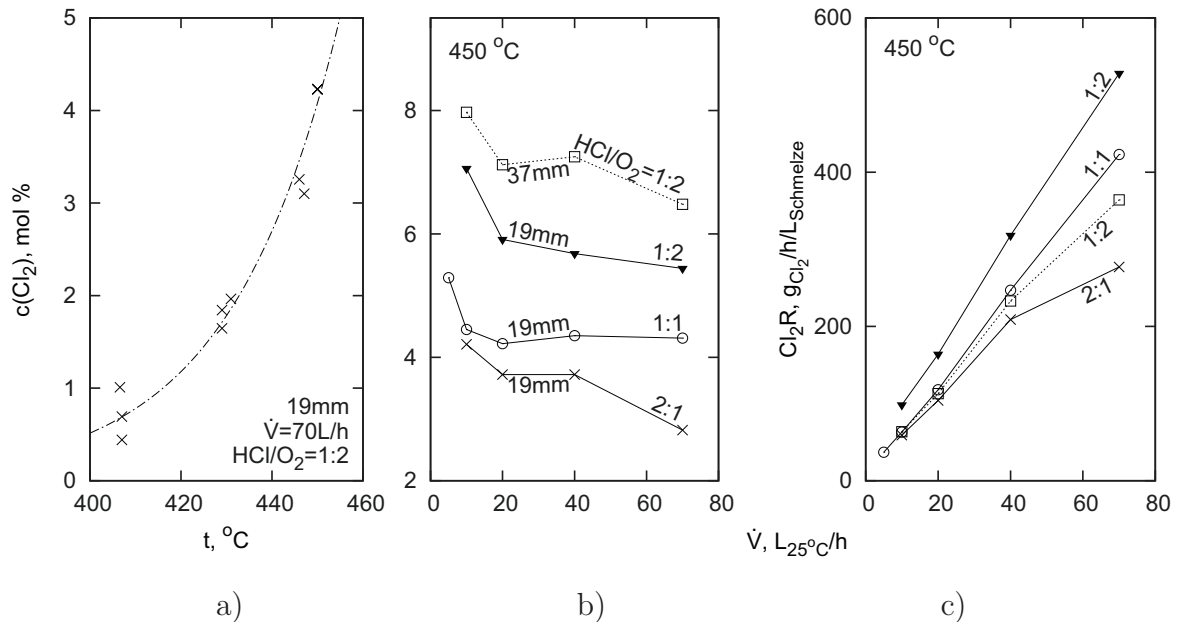


Abbildung 5.12: Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang und der Chlorerzeugungsrate unter "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der Schmelze bei stationären Bedingungen von der Temperatur, dem Gasstrom, dem Verhältnis der Reaktionsgase und der Schmelzenhöhe über der Fritte (Tab. A(T).24, S. 151)

a) Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang von der Temperatur. Schmelzenhöhe über der Fritte 19 mm (15 mL der Schmelze),  $\dot{V} = 70 \text{ L}_{25^{\circ}C}/h$ , Molverhältnis  $HCl/O_2 = 1:2$

b) Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang von dem Gasstrom, dem Verhältnis der Reaktionsgase und der Schmelzenhöhe über der Fritte bei  $t \approx 450^{\circ}C$

c) Abhängigkeit der Chlorerzeugungsrate von dem Gasstrom, dem Verhältnis der Reaktionsgase und der Schmelzenhöhe über der Fritte bei  $t \approx 450^{\circ}C$

$Re_2 = 360 \text{ mm}$ ,  $F_k$ , Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (NaCl 45 mol %)

Mit den durch die Ablagerungen nicht gestörten Versuchen wurden die Befunde der Vorversuche insgesamt bestätigt. Es wurde gezeigt, dass die Chlorkonzentration in der Gasphase unter "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der Schmelze, wie in dem Versuch aus Abbildung 5.11 ( $\square$  -  $HCl/O_2 = 1:1$ ), exponentiell von der Temperatur abhängig ist. Zum Beispiel war der Chlorgehalt in dem Versuch mit dem Gasstrom von  $70 \text{ L}_{25^{\circ}C}/h$ , dem Molverhältnis  $HCl/O_2 = 1:2$  und 15 mL NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze über der Fritte bei  $407^{\circ}C$  0.7 mol % und bei  $450^{\circ}C$  schon 4.5 mol % (Abb. 5.12, a).

Die von  $HCl/O_2 = 2:1$  auf  $1:2$  veränderte Gas Mischung führte, wie in den Versuchen aus Abbildung 5.11 ( $\times$  -  $HCl/O_2 = 2:1$ ,  $\circ$  -  $HCl/O_2 = 1:2$ ), zu einer Verdoppelung der Chlorerzeugungsrate.

Nur zu einer geringen Erhöhung der Chlorkonzentration führte die Veränderung der Schmelzenhöhe über der Fritte von 19 mm bis 37 mm (Abb. 5.12, b). Die Chlorerzeugungsrate reduzierte sich dabei für jede Gasgeschwindigkeit entsprechend der Schmelzenmenge bis zu 30 %.

Die Abhängigkeit der Chlorgaskonzentration von der Gasgeschwindigkeit im Intervall von 5 bis  $70 \text{ L}_{25^{\circ}C}/h$  hatte für die Fritte  $F_k$  eine fallende Tendenz. Sie wurde zwischen 10 und  $70 \text{ L}_{25^{\circ}C}/h$  durchschnittlich um zwanzig Prozent herabgesetzt. Infolge der

im Vergleich zur Gasgeschwindigkeit wenig veränderten Chlorkonzentration nahm die auf die Menge der Schmelze berechnete Chlorerzeugungsrate mit steigendem Gasstrom praktisch linear zu. Die maximale Chlorerzeugungsrate von  $528 \text{ g}_{\text{Cl}_2}/\text{h}/\text{L}_{\text{Schmelze}}$  (oder  $616 \text{ g}_{\text{Cl}_2}/\text{h}/\text{L}_{\text{Schmelze}}$  - bezogen auf die Schmelze über der Fritte oder  $100 \text{ g}_{\text{Cl}_2}/\text{h}/\text{L}_{\text{Schmelze}}$  - unter Berücksichtigung des genutzten Reaktorvolumens bis einschließlich oberer Grenze des gebildeten Schaums) wurde mit dem Molverhältnis  $\text{HCl}/\text{O}_2 = 1:2$  und dem Gasstrom von  $70 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$  erreicht, dass im Vergleich zum Einsatz "Spirale" bei  $450^\circ\text{C}$  eine fünfzehnfache Steigerung bedeutete. Eine weitere Erhöhung des Gasdurchsatzes bis  $>70 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$  führte trotz des verlängerten Reaktors  $\text{Re}_2$  zu starker Ablagerungsbildung.

Um zu noch größeren Gasdurchsätzen zu kommen, wurde der Reaktor mit einem Innendurchmesser von 82 mm und einer Länge von 360 mm eingesetzt. Die Ablagerungsbildung reduzierte sich insbesondere bei der Verwendung der schmälere Fritten  $F_k$  und  $F_m$  (Tab. A(T).36, S. 163), wegen des für den Schaum fehlenden Auflagepunktes, da die Blasenbildung nur in schmalen Bereich des Schmelzenspiegels und nicht in der Wandnähe passierte. Der Reaktor wurde mit Gasströmen von 60 bis  $960 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$  und drei verschiedenen Frittengrößen betrieben. Die Fritten befanden sich dabei in der  $\text{NaCl-CuCl-CuCl}_2$ -Schmelze ( $\text{NaCl}$  45 mol %) bei der Temperatur von  $442^\circ\text{C}$ . Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 5.13 in Form der Abhängigkeiten der Chlorkonzentration und der Chlorerzeugungsrate von der Gasgeschwindigkeit grafisch dargestellt.

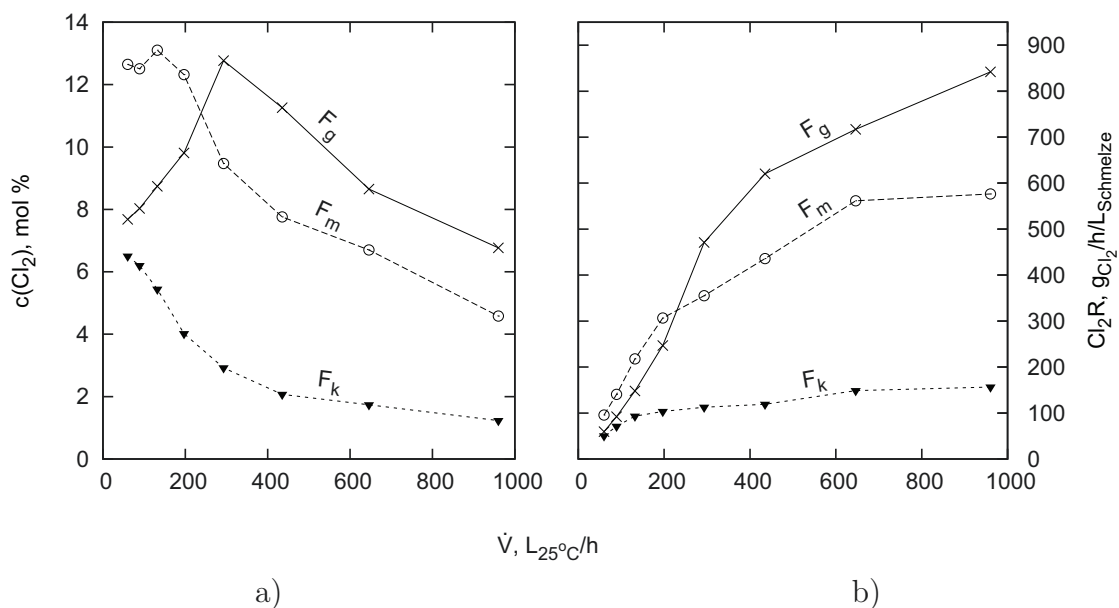


Abbildung 5.13: Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang und der Chlorerzeugungsrate unter einer "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung bei stationären Bedingungen von dem Gasstrom und der Frittengröße (Tab. A(T).25, S. 152)

a) Chlorkonzentration am Reaktorausgang

b) resultierende Chlorerzeugungsrate (bezüglich der Gesamtmenge der Schmelze), die Umrechnung auf die Schmelze über der Fritte ergibt um den Faktor 8.4 für die Fritte  $F_k$ , 3.0 für  $F_m$  und 1.3 für  $F_g$  höhere Erzeugungsraten

$\text{Re}_3$ , ca. 35 mm Schmelze über der Fritte, 538 g Schmelze  $\text{NaCl-CuCl-CuCl}_2$  ( $\text{NaCl}$  45 mol %),  $t = 442^\circ\text{C}$ , Molverhältnis  $\text{HCl}/\text{O}_2 = 1:2$  (thermodynamisch mögliche  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{Cl}_2$ -Konzentration - 14.5 mol %)

$F_k$ ,  $F_m$  und  $F_g$  sind Fritten (Tab. A(T).36, S. 163)

Tabelle 5.7: Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang, der resultierenden Chlorerzeugungsrate und der Temperatur unter einer "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung bei stationären Bedingungen von dem Gasstrom (Re<sub>3</sub>, F<sub>g</sub>, 65 mm Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (NaCl 45 mol %) über der Fritte,  $t \approx 440$  °C, Molverhältnis HCl/O<sub>2</sub> = 1:2, Tab. A(T).25, S. 152)

	$\dot{V}$ , L <sub>25°C</sub> /h						
	60	89	132	197	293	435	646
c(Cl <sub>2</sub> ), mol %	10.3	11.7	12.2	10.8	8.4	6.3	5.2
Cl <sub>2</sub> R, gCl <sub>2</sub> /h/L <sub>Schmelze</sub>	43	73	112	150	175	197	243
t, °C	441	441	440	437	432	427	423

Cl<sub>2</sub>R bezogen auf Volumen der Schmelze (975 g NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze sind ca. 394 mL). Die Umrechnung auf die Schmelze über der Fritte ergibt um den Faktor 1.2 höhere Erzeugungsraten

Die Durchführung des Prozesses mit dem größeren Reaktor Re<sub>3</sub> führte in Bezug auf das Reaktionsvolumen durch die Flächenvergrößerung der verwendeten Fritte F<sub>g</sub> zu einer Zunahme der Chlorausbeute. Die maximale Chlorerzeugungsrate mit der großen Fritte F<sub>g</sub> erreichte bei einem Gasstrom von 960 L<sub>25°C</sub> ca. 840 gCl<sub>2</sub>/h/L<sub>Schmelze</sub> (oder 1076 gCl<sub>2</sub>/h/L<sub>Schmelze</sub> - bezogen auf die Schmelze über der Fritte). In Bezug auf die Summe der Volumina der Schmelze mit dem gebildeten Schaum (220 mm bei  $\dot{V} = 960$  L<sub>25°C</sub>/h) würde sich die Reaktorproduktivität auf 160 gCl<sub>2</sub>/h/L<sub>Schmelze</sub> reduzieren.

Mit steigender Gasgeschwindigkeit in dem letzten Versuch ging die Chlorkonzentration über das Maximum, das mit der für jede Fritte optimalen Betriebsbedingung erklärt werden kann.

Die Voraussetzung für die Entstehung solcher optimalen Betriebsbedingungen könnten die Öffnung aller Poren der Fritte sowie die für Reaktion mit Schmelze ausreichende Gas-Flussdichte sein. Unter anderem konnte die Chlorkonzentration ab einer bestimmten Gasgeschwindigkeit als Folge der geringeren Reaktionstemperatur absinken. Die Ursache für die Temperaturabsenkung könnte die Zufuhr der kalten Gase in den Reaktor bei hohen Gasgeschwindigkeiten in Kombination mit dem geringen Umsatz der exothermen Reaktion sein.

Für die Fritten F<sub>g</sub> und F<sub>m</sub> lag die Chlorkonzentration im Maximum in dem Intervall von  $\dot{V} = 100...300$  L<sub>25°C</sub>/h nah am Gleichgewicht das dem Ausgangsgasgemisch HCl/O<sub>2</sub> = 1:2 (13 mol % Cl<sub>2</sub> vs. 14.4 mol % Cl<sub>2</sub> theoretisch) entspricht.

Die Erhöhung der Schmelzenhöhe über der Fritte F<sub>g</sub> von 35 auf 65 mm unter den gleichen Bedingungen reduzierte die Chlorerzeugungsrate entsprechend der zugeommenen Schmelzenmenge, da die Chlorkonzentration sich unwesentlich veränderte (Tabelle 5.7). Um den Temperaturfaktor für die Entstehung des Maximums in der Abhängigkeit der Chlorkonzentration von dem Gasdurchsatz zu prüfen, wurde der Temperaturverlauf in der Schmelzenschicht neben der Fritte während der Begasung aufgenommen. Bei einer konstanten Reaktortemperatur sank die Temperatur in Reaktionszone schon ab  $\dot{V} = 200$  L<sub>25°C</sub>/h deutlich. Als Folge der Temperaturabsenkung von 441 °C bis 423 °C nahm auch die von der Temperatur exponentiell abhängige Chlorkonzentration nach dem Erreichen des Maximums ab.

Demzufolge könnte man die Entstehung des etwas früheren Maximum in der Abhängigkeit der Chlorkonzentration von der Gasgeschwindigkeit für die mittlere Fritte F<sub>m</sub> er-

klären. Die geringere Reaktionsfläche bei denselben Gasgeschwindigkeiten führte möglicherweise im Vergleich mit der großen Fritte zum früheren Abkühlen (ab 100 L<sub>25°C</sub>/h) der Reaktionszone. Für die kleine Fritte F<sub>m</sub> in dem Versuch aus Abbildung 5.13 war dann der ganze Bereich der untersuchten Gasgeschwindigkeiten ungünstig.

## Zusammenfassung der Ergebnisse

In den Versuchen mit stationären Strömungsverhältnissen wurde das für ein "Ein-Reaktor" Konzept optimale Molverhältnis HCl/O<sub>2</sub>=1:2 für die Ausgangsgase gefunden. Bei geringeren O<sub>2</sub>-Konzentrationen verläuft die CuCl-Oxidation zu langsam. Bei den höheren O<sub>2</sub>-Konzentrationen (mit Molverhältnis HCl/O<sub>2</sub> < 1:3) nimmt der HCl-Umsatzgrad nicht zu.

Die Erhöhung der Temperatur von 400 bis 500 °C bewirkt sowohl nach den Versuchsergebnissen als auch nach den thermodynamischen Rechnungen der Gleichgewichtschlorkdrücke für alle Salzmischungen eine gleiche exponentielle, zehn- bis zwanzigfache Zunahme der Chlorkonzentration. Die gemessenen Chlorgaskonzentrationen in den Versuchen mit "Spirale" waren aber drei- bis vierfach kleiner als die Berechneten. Als Beispiel wurden die berechneten CuCl<sub>2</sub>-Zersetzungsdrücke über den NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelzen mit den anhand der Analyse ermittelten CuCl<sub>2</sub>-Konzentrationen zum Vergleich mit den mittels der Begasungsversuchen ermittelten Cl<sub>2</sub>-Konzentrationen in Tabelle 5.8 und Abbildung 5.14 zusammengestellt.

Tabelle 5.8: Nach dem Modell berechnete Chlorgaskonzentration über der Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (NaCl 45 mol %) der Zusammensetzungen aus Tabelle 5.5 bei verschiedenen Temperaturen und Ausgangsgasmischungen ("CuCl<sub>2</sub>-Zersetzung") im Vergleich mit den Begasungsversuchen (Tab. 5.4, "gemessen") und den berechneten Chlorkonzentrationen für das Gleichgewicht im System HCl-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> entsprechend der Reaktion  $4\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ , Tab. 5.2, S. 81 ("Gleichgewicht")

Ausgangsgasmischung, HCl/O <sub>2</sub> mol/mol	nach Analyse CuCl <sub>2</sub> , mol %			CuCl <sub>2</sub> -Zersetzung c(Cl <sub>2</sub> ), mol %			gemessen c(Cl <sub>2</sub> ), mol %			Gleichgewicht c(Cl <sub>2</sub> ), mol %		
	t, °C			t, °C			t, °C			t, °C		
	400	450	500	400	450	500	400	450	500	400	450	500
1:2	35.4	34.0	32.7	2.9	12.0	37.5	0.7	2.9	12.4	15.3	14.3	13.3
1:1	33.6	32.8	32.0	2.1	9.3	32.4	0.6	2.8	11.7	23.5	21.8	20.1
2:1	32.6	32.2	31.8	1.7	8.2	31.4	0.3	1.5	6.4	31.5	29.0	26.3

Die Chlorkonzentration im Reaktionsgas ist vor Allem durch das Gleichgewicht der Reaktion zwischen HCl und O<sub>2</sub> begrenzt. So kann die Chlorkonzentration bei 500 °C unter einer "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung (HCl/O<sub>2</sub> = 1:2) bei stationären Bedingungen - auch wenn die Schmelze einen höheren Zersetzungsdruck hat (auf mol % umgerechnet: c(Cl<sub>2</sub>) = 37.5 mol %, Tab. 5.8) - den Gleichgewichtswert 13.3 mol % nicht überschreiten. Unter diesen Bedingungen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Chlorfreisetzung und der Sauerstoffaufnahme ein. Das Gleichgewicht und die Zusammensetzung der Schmelze bzw. der theoretische Zersetzungsdruck (Abb. 5.14, durchgezogene Linie) werden wiederum von der Gasgeschwindigkeit und der Reaktionsfläche abhängig. Zum Beispiel wird der maximale Zersetzungsdruck über CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze (entspr. der Liquiduslinie von CuCl<sub>2</sub>, Abb. A(F).14, a), S. 165) bei einer stark vergrößerten Reaktionsfläche

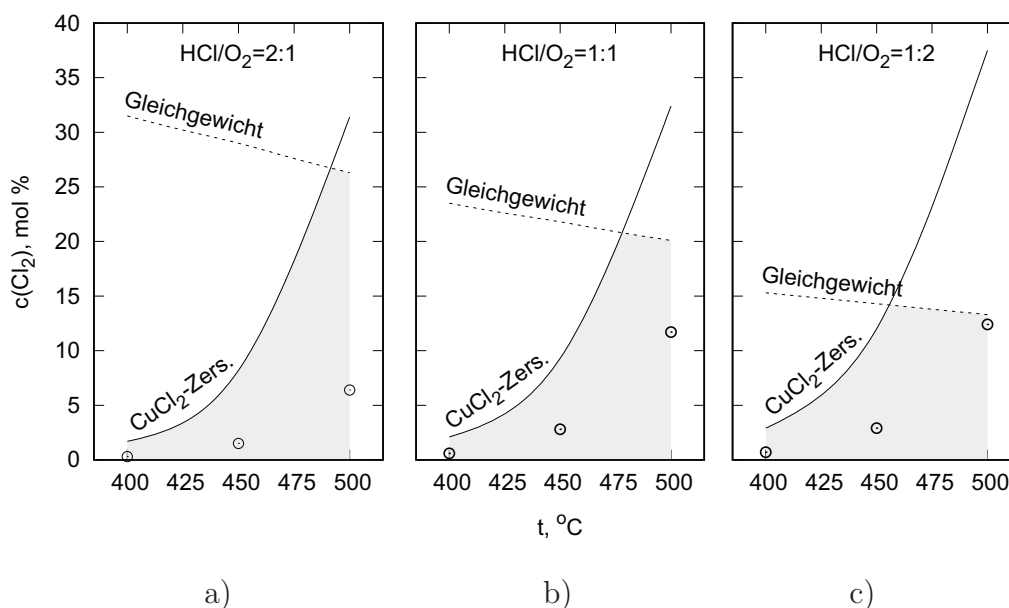


Abbildung 5.14: Nach dem Modell berechnete Gleichgewichtschlorkonzentration in der Gasphase über der Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (NaCl 45 mol %) der Zusammensetzungen aus Tabelle 5.5 bei verschiedenen Temperaturen und Ausgangsgasmischungen (CuCl<sub>2</sub>-Zersetzung, durchgezogene Linie) im Vergleich zu den Begasungsversuchen (Tab. 5.4, ⊙) und den berechneten Chlorkonzentrationen für das Gleichgewicht im System HCl-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> entsprechend der Reaktion  $4\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ , Tab. 5.2, S. 81 (Gleichgewicht, unterbrochene Linie) grauer Bereich entspricht der theoretisch erreichbaren Chlorkonzentrationen im Reaktionsgas und liegt unter den Linien “CuCl<sub>2</sub>-Zersetzung” und “Gleichgewicht”

von Temperatur abhängig sein. Für (Alk-Cl)-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelzen kann der theoretische Zersetzungsdruck unter entsprechenden Reaktionsbedingungen so hoch sein, dass der Prozess nur durch HCl/O<sub>2</sub>-Verhältnis limitiert wird.

Die Differenz zwischen den gemessenen (Abb. 5.14, ⊙) und thermodynamisch möglichen Chlorkonzentrationen erklärt sich einerseits durch die geringe Reaktionsfläche des Einsatzes “Spirale”. Andererseits deutet die mit dem Sauerstoffanteil gestiegene Chlorkonzentration neben dem sinkenden Gleichgewichtswert (entsprechend der Reaktion zwischen HCl<sub>(g)</sub> und O<sub>2(g)</sub>, Abb. 5.14, a) → c) auf eine entscheidende Rolle der Oxidationsprozesse in der Reaktion der Chlorfreisetzung. Die Bildung von festen Oxidverbindungen bei der “HCl+O<sub>2</sub>”-Begasung der Schmelzen (Alk-Cl 33...58 mol %) unter den gegebenen Bedingungen war aber theoretisch unmöglich. Thermodynamisch stabile feste Oxidverbindungen konnten sich nach dem Modell nur unter der O<sub>2</sub>-Begasung ohne HCl bei  $t < 430$  °C bilden (s. Abb. A(F).17...A(F).19, S. 168...170).

Lanthanchlorid erhöht die Chlorkonzentration bei tiefen Temperaturen 400...450 °C. Diese sind aber auch bei 450 °C mit 3 mol % sehr niedrig. Andere Zusatzstoffe wie ZnCl<sub>2</sub> oder AlCl<sub>3</sub> beschleunigen den Deacon-Prozess nicht signifikant.

Die Chlorerzeugungsraten für den Einsatz “Spirale” aus Tabellen 5.4 und 5.6 wurden im Bezug auf die Gesamtmenge der verwendeten Schmelze berechnet. Alle gegebenen Werte liegen unter 40 gCl<sub>2</sub>/h/L<sub>Schmelze</sub>, was die resultierende Effektivität des gesamten Reaktors mit Spirale kennzeichnet. Die bezüglich des effektiven Spiralvolumens (5 mL) berechneten Chlorerzeugungsraten sind aber für alle Salzmischungen bei der Temperatur von 500 °C mit dem Verhältnis der Reaktionsgase HCl/O<sub>2</sub> = 1:1...1:2 größer als die angestrebten 300 gCl<sub>2</sub>/h/L<sub>Schmelze</sub>. Für die Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>

(NaCl 45 mol %) mit dem Gasmolverhältnis  $\text{HCl}/\text{O}_2 = 1:2$  betrug die auf Spiralvolumen berechnete Chlorerzeugungsrate  $510 \text{ g}_{\text{Cl}_2}/\text{h}/\text{L}_{\text{Schmelze}}$ .

Die Erhöhung des Gasdurchsatzes in dem Reaktor mit Spirale bis  $60 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$  reduzierte zwar die Chlorkonzentration im Abgas (bei  $500^\circ\text{C}$  von 13 bis 5 mol %), aber führte zur Steigerung der Chlorerzeugungsrate von 30 bis ca.  $120 \text{ g}_{\text{Cl}_2}/\text{h}/\text{L}_{\text{Schmelze}}$  (auf Spirale berechnet  $\text{Cl}_2\text{R} = 1680 \text{ g}_{\text{Cl}_2}/\text{h}/\text{L}_{\text{Schmelze}}$ ).

Bei der Verwendung des Einsatzes "Fritte" mit stark vergrößerter Kontaktfläche erreichte die Chlorerzeugungsrate selbst bei der geringeren Temperatur von  $442^\circ\text{C}$  und dem größeren Gasdurchsatz von  $960 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$  mit NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze ca.  $840 \text{ g}_{\text{Cl}_2}/\text{h}/\text{L}_{\text{Schmelze}}$  ( $1100 \text{ g}_{\text{Cl}_2}/\text{h}/\text{L}_{\text{Schmelze}}$  nach der Umrechnung auf die Schmelze über der Fritte), wobei die Chlorkonzentration 7 mol % betrug. Bei einem Gasdurchsatz von  $300 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$  war die Chlorkonzentration mit 13 mol % nah am theoretischen Maximum. Die dieser Chlorkonzentration entsprechende Chlorerzeugungsrate betrug  $470 \text{ g}_{\text{Cl}_2}/\text{h}/\text{L}_{\text{Schmelze}}$  ( $610 \text{ g}_{\text{Cl}_2}/\text{h}/\text{L}_{\text{Schmelze}}$  nach der Umrechnung auf die Schmelze über der Fritte).

In den Versuchen mit der Fritte wurde gezeigt, dass die Chlorkonzentration sowie der Umsatz im Reaktor mit Fritte von der Schmelzen- und Schaumhöhe wenig abhängig waren. Dadurch könnte die Reaktorproduktivität durch die Reduzierung der Schmelzenhöhe über der Fritte erhöht werden. Aber ohne die überstehende Schmelze wird die mit der Schmelze benetzte Fritte ihre Katalysatoreigenschaften mit der Zeit verlieren, da die Schmelzenkomponenten aus der Fritte verdampfen können.

### 5.3.2 Instationäre Bedingungen

#### Durchführung der Versuche

Für die Untersuchungen zu den einzelnen Prozessstadien wurde durch die geschmolzenen Salzmischungen NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> und KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> Ar, O<sub>2</sub> oder HCl in verschiedener Reihenfolge und Kombination gespült. Die Reaktion des Katalysators beim Umschalten zwischen den Gasen wurde mithilfe der zeitlichen Änderungen der Cl<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Konzentrationen verfolgt.

Die Versuche wurden im Reaktor Re<sub>1</sub> (Tab. A(T).36, S. 163) mit dem Einsatz "Spirale" im Temperaturintervall von  $400$  bis  $500^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Menge des Katalysators von ca. 200 g (80 mL) ergab sich durch das für volles Eintauchen der Spirale benötigte Schmelzvolumen.

#### Ergebnisse

In Abbildung 5.15 wurde die zeitliche Entwicklung der Cl<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Konzentration bei nacheinander folgenden Begasungen der KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze (KCl 45 mol %) mit Ar, O<sub>2</sub> oder HCl bei  $450^\circ\text{C}$  gezeigt.

Zunächst wurde die Schmelze mit Argon gespült. Dabei sank die Chlorkonzentration in der Gasphase nach 40 h unter die Nachweisgrenze. Durch die Zersetzung des Kupfer(II)-chlorids bildete sich ca.  $1.2 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}$  Chlor. Aus der Massenbilanz der Gasphase ergibt sich eine Veränderung des CuCl<sub>2</sub>-Gehaltes von 37 auf 32 mol %. Der berechnete Cl<sub>2</sub>-Druck sinkt entsprechend von  $p^*(\text{Cl}_2) = 3.6 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$  auf  $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$ .



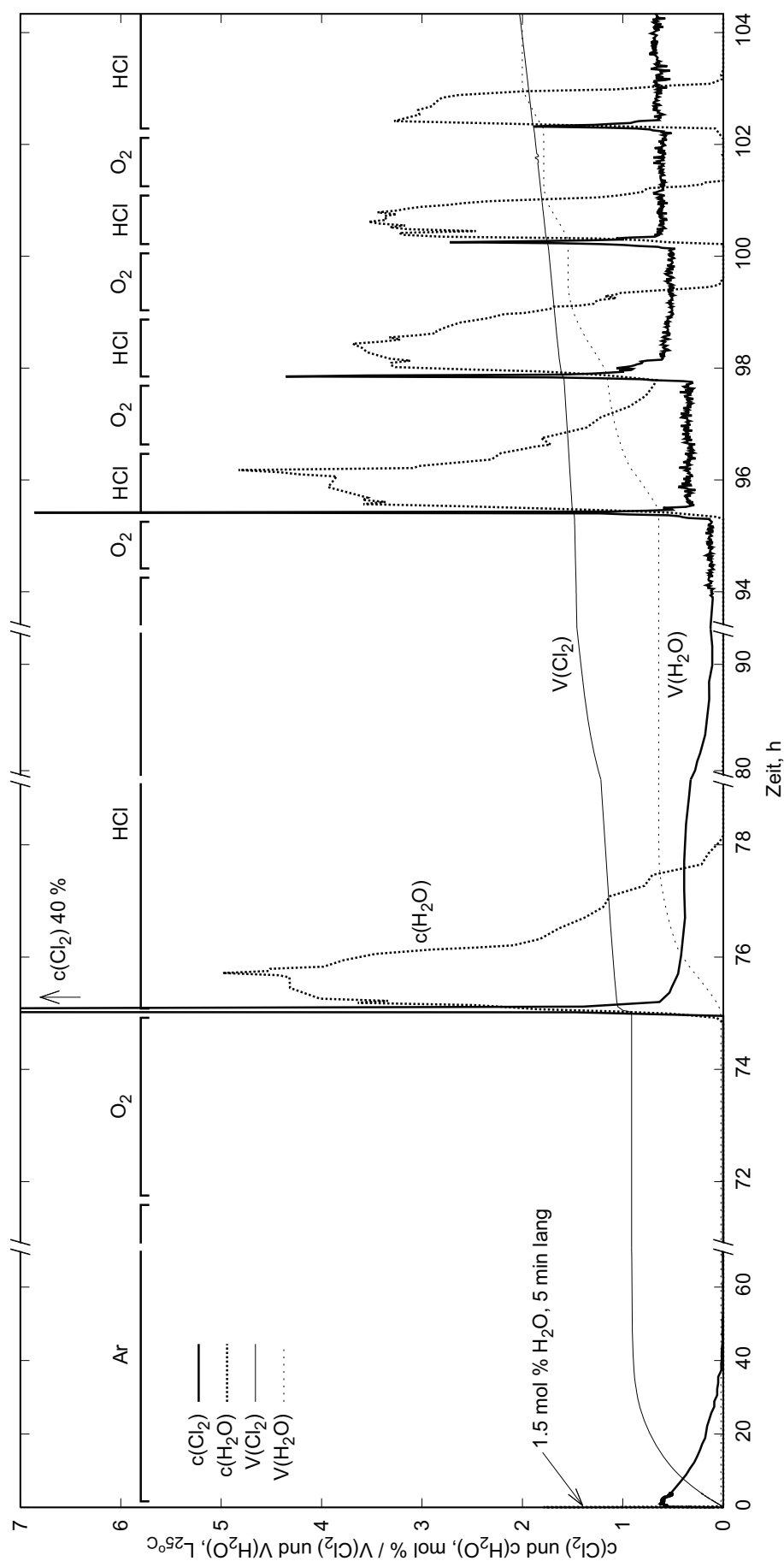


Abbildung 5.15: Zeitliche Entwicklung der Chlor- und Wasserkonzentrationen am Reaktorausgang bei Begasung der Schmelze abwechselnd mit Ar, O<sub>2</sub> und HCl sowie das summarische Volumen an gebildeten H<sub>2</sub>O und Cl<sub>2</sub> (Tab. A(T).26, S. 153)  
 Re<sub>1</sub>, Spirale, 200 g Schmelze KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (45-18-37 mol %), t = 450 °C,  $\dot{V}$  = 10 L<sub>25°C</sub>/h  
 Zeitskala ist unterbrochen (bei 71 min, 79 min und 93 min) und hat in den Intervallen verschiedene Maßstäbe

Nach ca. 72 h wurde von Ar- auf O<sub>2</sub>-Begasung umgestellt. Im Verlaufe der nächsten 3 h bildete sich kein zusätzliches Chlor. Bei nachfolgender Umstellung auf Chlorwasserstoff wurde über 10 min ein bis 40 mol % großer Chlorimpuls beobachtet. Die Freisetzung des Wassers erfolgte langsamer und stieg erst nach 40 min auf einen Maximalwert von ca. 5 mol % H<sub>2</sub>O. Die komplette Entwässerung mit HCl war nach 150 min abgeschlossen.

Die lange HCl-Begasung (75...94 h) vermittelte den Austrag einer bestimmten Menge des chemisch gebundenen Chlors sowie auch aller Oxide und Hydroxide aus der Schmelze. Aus der Menge des mit HCl-Begasung freigesetzten Wassers (0.025 mol H<sub>2</sub>O) wurde der CuO-Gehalt im System vor der Reaktion mit HCl errechnet. Zu dem Zeitpunkt "75 h" betrug der CuO-Anteil in der Schmelze 1.54 mol %<sup>3</sup>.

Bei den weiteren abwechselnden Spülungen mit O<sub>2</sub> und HCl war die Menge des gespeicherten Oxids in der Schmelze mit dem steigenden CuCl<sub>2</sub>-Gehalt immer geringer: 1.26 mol % bei 95 h, 1.18 mol % - 98 h, 0.74 mol % - 100 h, 0.63 mol % - 102 h. Die Mengen des gespeicherten Oxids in der Schmelze nach der langen O<sub>2</sub>-Begasung (72...75 h) und nach der kurzen O<sub>2</sub>-Begasung (94...95 h) waren annähernd gleich.

Die Chlorkonzentration, die sich nach dem Chlorimpuls einstellte, nahm stufenweise nach jeder HCl-Begasung von 0.1 mol % Cl<sub>2</sub> (bei 95 h) bis auf 0.7 mol % Cl<sub>2</sub> (bei 104 h) zu, dabei waren die Chlorimpulse selbst immer kleiner.

Ein ähnlicher Chlorimpuls wurde auch bei 500 °C in der KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze (KCl 58 mol %) beobachtet. Die Abbildung 5.16, a) repräsentiert den Einfluss der HCl-Begasung auf die 25 min mit O<sub>2</sub> behandelte Schmelze. Nach Umschalten auf HCl erreichte die Chlorkonzentration das Maximum in weniger als 5 min und sie betrug  $c(\text{Cl}_2) \approx 25 \text{ mol \%}$ <sup>4</sup>.

Der Versuch wurde mit einer O<sub>2</sub>-Begasungszeit von 15 min wiederholt. Die Chlorkonzentration erreichte gleich nach der Umstellung auf die Chlorwasserstoff-Begasung 24 mol %. Die Menge des gebildeten Chlors sowie die Cl<sub>2</sub>-Freisetzungsdauer nahmen entsprechend dem Verhältnis der Oxidationszeiten 15min/25min ab (4 min lang, Abb. A(F).13, a), S. 155).

Die Schmelze der Zusammensetzung KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (33-22-44 mol %) zeigte nach der Umstellung von einer 25-minütigen O<sub>2</sub>-Begasung auf HCl bei den Temperaturen von 450 und 475 °C die Chlorimpulse mit Chlorkonzentrationen von 11 mol % (6 min lang) und von 16 mol % (9 min) entsprechend (Abb. A(F).13, b), S. 155).

Ähnliche Effekte erschienen auch bei dem Umschalten zwischen den verschiedenen HCl/O<sub>2</sub>-Molverhältnissen. Die Abbildung 5.16 repräsentiert diesen Einfluss bei der Veränderung des HCl/O<sub>2</sub>-Verhältnisses von 1:1 zu 2:1 (Abb. 5.16, b) und von 1:1 zu 1:2 (Abb. 5.16, c). Am Anfang dieser Versuche wurde die KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze mit der Gas Mischung HCl/O<sub>2</sub> = 1:1 bis zur Einstellung des stationären Zustandes beziehungsweise eines konstanten Chlorgehaltes ( $c(\text{Cl}_2) \approx 7.5 \text{ mol \%}$ ) gespült. Im ersten Falle (Abb. 5.16, b), gleich nach der Zugabe des neuen Gasgemisches HCl/O<sub>2</sub> = 2:1 stieg die Chlorkonzentration in der Gasphase in 5...10 min auf ca. 11 mol % Cl<sub>2</sub>. Danach stellte sich das neue Gleichgewicht mit einer geringeren Cl<sub>2</sub>-Konzentration von  $\approx 4.5 \text{ mol \%}$  ein. In einem anderen Falle (Abb. 5.16, c) wurde die O<sub>2</sub>-Konzentration beim

<sup>3</sup>angenommen als gelöst. Nach dem Modell können sich in der Schmelze KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (45-23-32 mol %  $\xrightarrow{\text{O}_{2(g)}} 45-20-35 \text{ mol \%}$ ) bei  $t = 450 \text{ °C}$  und  $p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$  keine festen Oxidverbindungen bilden (Abb. A(F).19, d), S. 170)

<sup>4</sup>der Ausgangssalzmischung KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (58-14-28 mol %) bei 500 °C entspricht eine nach dem Modell thermodynamisch erreichbare Chlorkonzentration in der Gasphase von 3.3 mol %

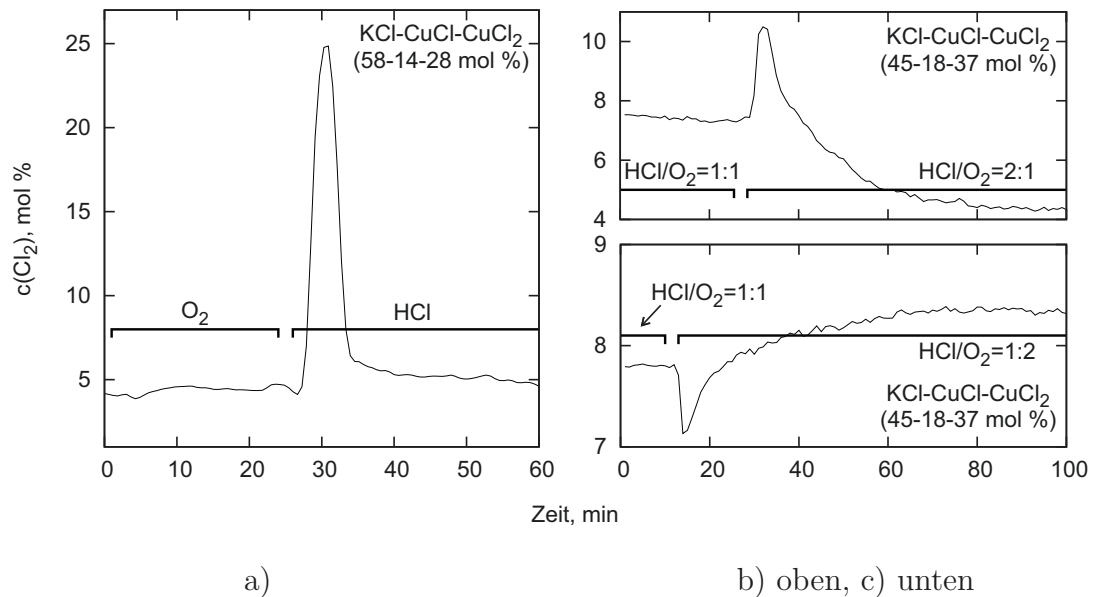


Abbildung 5.16: Zeitliche Entwicklung der Chlorkonzentration am Reaktorausgang unter der Begasung der Schmelze abwechselnd mit  $\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$  und verschiedenen „ $\text{HCl}+\text{O}_2$ “-Mischungen (Tab. A(T).27, S. 154)

- a) abwechselnde Begasung mit  $\text{O}_2$  und  $\text{HCl}$ .  $\text{KCl-CuCl-CuCl}_2$  (58-14-28 mol %)  
 b) -||- mit „ $\text{HCl}+\text{O}_2$ “-Mischungen ( $\text{HCl/O}_2 = 1:1 \rightarrow 2:1$ ).  $\text{KCl-CuCl-CuCl}_2$  (45-18-37 mol %)  
 c) -||- mit „ $\text{HCl}+\text{O}_2$ “-Mischungen ( $\text{HCl/O}_2 = 1:1 \rightarrow 1:2$ ).  $\text{KCl-CuCl-CuCl}_2$  (45-18-37 mol %)  
 $\text{Re}_1$ , Spirale,  $t = 500^\circ\text{C}$ ,  $\dot{V} = 10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$

Gaswechsel in dem Ausgangsgasgemisch erhöht ( $\text{HCl/O}_2 = 1:2$ ). Nach dem Umschalten sank die  $\text{Cl}_2$ -Konzentration schnell bis  $\approx 7.1 \text{ mol } \%$  mit nachfolgender Einstellung des neuen stationären Zustandes mit höherem Chlorgehalt in der Gasphase ( $\approx 8.3 \text{ mol } \%$ ).

Die in Abbildungen 5.16, b) und c) gezeigten Effekte wurden auch in den Versuchen mit stationären Strömungsverhältnissen bei dem Regimewechsel im Temperaturintervall von  $400\ldots 500^\circ\text{C}$  beobachtet und die Konzentrationsverläufe hatten meistens ähnliche Formen.

Für den Vergleich mit  $\text{KCl-CuCl-CuCl}_2$ -System wurde die Wirkung des Regimewechsels auch am Beispiel der  $\text{NaCl-CuCl-CuCl}_2$ -Schmelze ( $\text{NaCl } 45 \text{ mol } \%$ ) bei  $500^\circ\text{C}$  getestet. Ähnlich zu den untersuchten  $\text{KCl-CuCl-CuCl}_2$ -Systemen sollten sich in der  $\text{NaCl-CuCl-CuCl}_2$ -Schmelze auch unter  $\text{O}_2$ -Begasung keine festen Oxidverbindungen bilden (Abb. A(F).18, e), S. 169). Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 5.17 dargestellt.

Am Anfang des Versuches wurde die Schmelze mit dem Gasgemisch  $\text{HCl/O}_2 = 1:2$  70 min gespült. Nach Einstellung des stationären Zustandes, bei dem die Konzentrationen von Chlor und Wasser sich ausgeglichen haben, wurde die Schmelze mit Sauerstoff begast. In den folgenden 2...3 min fielen die  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{Cl}_2$ -Konzentrationen im Reaktor schnell um 3 mol %. Während der weiteren 40 min Begasung sanken die  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{Cl}_2$ -Konzentrationen viel langsamer.

Nach dem Umschalten auf  $\text{HCl}$ -Begasung stieg die Chlorkonzentration in den ersten 3 min bis zu einem Wert von ca. 11 mol % und schon nach 7 min war die  $\text{Cl}_2$ -Konzentration auf 6 mol % gesunken. Die weitere Abnahme des Chlorgehaltes in der Gasphase bei der  $\text{HCl}$ -Begasung erfolgte mit einer der ähnlichen Geschwindigkeit wie bei der  $\text{Ar}$ -Begasung. Die Steigerung der Wasserkonzentration erreichte ihr Maximum von 7.5 mol % in 5 min und sank in den weiteren 20 min bis zu 2.5 mol %.

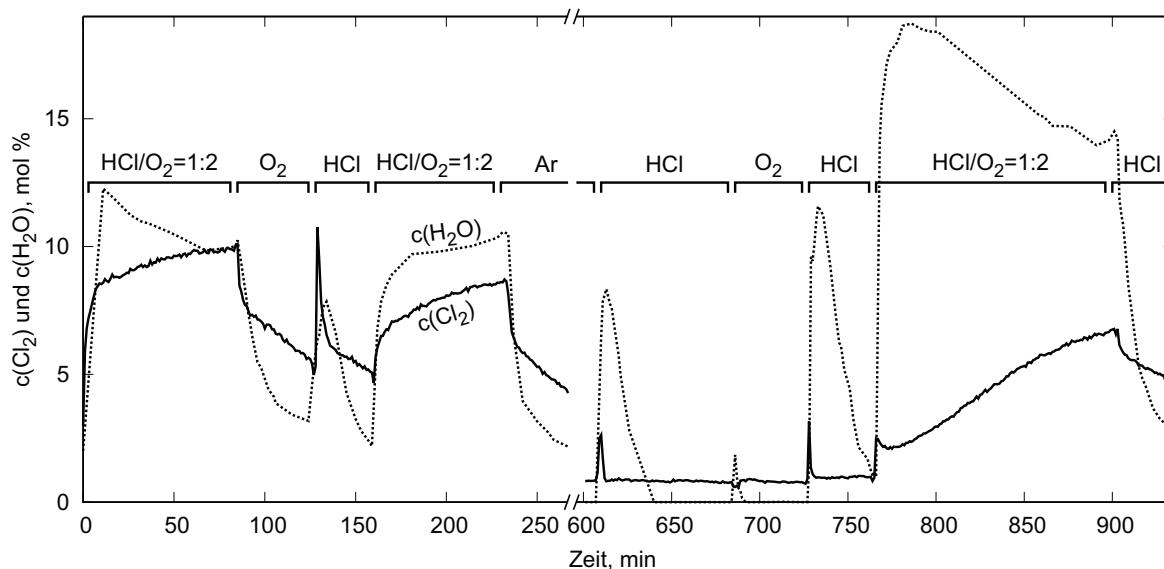


Abbildung 5.17: Zeitliche Entwicklung der Chlor- und Wasserkonzentrationen am Reaktorausgang unter der Begasung der Schmelze abwechselnd mit Ar, O<sub>2</sub>, HCl und "HCl+O<sub>2</sub>"-Mischung Re<sub>1</sub>, Spirale, 197 g Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (45-18-37 mol %),  $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\dot{V} = 10\text{ L}_{25^{\circ}\text{C}}/\text{h}$  (Tab. A(T).28, S. 155)

Zeitskala ist unterbrochen (0-265 min; 600-990 min) und hat denselben Maßstab

Nach der Chlorwasserstoffbegasung wurde durch die Schmelze wieder das Gasgemisch HCl/O<sub>2</sub> = 1:2 geleitet. Ab diesem Moment (160-ste Minute) war eine merkliche Veränderung der Chlor- und Wasserkonzentration in der Gasphase zu erkennen. Die Cl<sub>2</sub>-Konzentration stieg in 2 min von 5 bis 7 mol % (ca. 30 rel. % ↑), die H<sub>2</sub>O-Konzentration - von 2.5 bis 10 mol % und der Anstieg setzte sich dann langsamer in Richtung der stationären Konzentration fort.

Ab der 230-ten Minute wurde durch die Schmelze Argon geleitet. Die Chlor- und Wasserkonzentrationen nahmen schnell ab. Die Cl<sub>2</sub>-Konzentration war in dieser Zeit von 8 auf 6 mol % gesunken. Wasser kam aus dem Reaktor noch weitere 190 min.

Ab der 600-ten Minute wurde die Schmelze mit HCl umgesetzt. Die Wasser- und Chlorkonzentrationen nahmen in den ersten 2 min kurz zu:  $c(\text{H}_2\text{O})$  von 0 bis 8 mol %,  $c(\text{Cl}_2)$  von 1 bis 2.5 mol % 5 min lang. In den weiteren 40 min HCl-Begasung wurde in dem Abgas kein Wasser mehr detektiert.

Ab der 680-ster Minute wurde durch die Schmelze Sauerstoff geblasen. Eine kurze (ca. 3 min) Steigerung des Wasserpartialdruckes ohne Cl<sub>2</sub>-Impuls könnte mit restlichem HCl in der Schmelze und in dem Reaktorraum über der Schmelze erklärt werden.

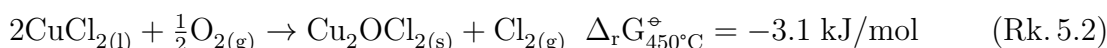
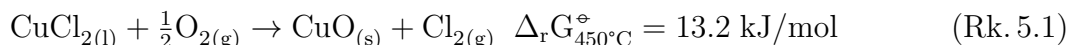
Nach dem Umschalten auf HCl (725...760 min) veränderten sich die H<sub>2</sub>O- und Cl<sub>2</sub>-Konzentrationen wie folgt:  $c(\text{H}_2\text{O})$  von 1 zu 12,  $c(\text{Cl}_2)$  von 1 zu 2 mol %. Die H<sub>2</sub>O-Freisetzung war viel stärker als die Bildung von Cl<sub>2</sub>.

Die nachfolgende Begasung mit "HCl+O<sub>2</sub>"-Mischung (ab 760 min) war von der Tendenz gekennzeichnet, sich den stationären Konzentrationen anzunähern, allerdings H<sub>2</sub>O ausgehend von einem hohen Wert und Cl<sub>2</sub> von einem niedrigen.

Bevor das System den stationären Zustand (ähnlich der 70-ten Minute) erreichte, wurde die Schmelze ab der 900-ten Minute nur mit HCl gespült. Nach dem Umschalten nahmen die Wasser- und Chlorkonzentrationen von 14 und 7 mol % zu 5 und 6 mol % entsprechend ab.

## Zusammenfassung der Ergebnisse

In dem ersten Versuch (Abb. 5.15) fiel der Chlorgehalt unter Ar- und O<sub>2</sub>-Begasung nach 75 h von 0.8 mol % bis zur nicht detektierbaren Konzentration (< 0.2 mol %). Nach dem Umschalten der Begasung von Ar auf O<sub>2</sub> (Abb. 5.15, 72 h) traten keine merklichen Veränderungen der Chlorkonzentration auf. Dieses Verhalten und ähnliche Effekte beim Umschalten der Begasung von HCl zu O<sub>2</sub> (Abb. 5.15, 94 h, 97 h usw. und Abb. 5.17, 680 min) widerlegen die entscheidende Rolle der von [Ken75, All62] vermuteten Substitutionsreaktionen im Prozess der Chlorbildung unter gegebenen Bedingungen:



In der KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze (Abb. 5.15, 75 h) mit dem CuCl-Gehalt unter 23 mol % bei 450 °C sollten sich nach dem Modell (Abb. A(F).19, d), S. 170) keinesfalls Oxidbodenkörper bilden. Das Oxid sammelte sich vermutlich nur in Form der gelösten Verbindung bis zur Konzentration, bei der die O<sub>2</sub>-Sättigung der Schmelze erreicht wird. Ab diesem Punkt wird eine weitere Oxidation des geschmolzenen CuCl praktisch nicht stattfinden. Auf eine begrenzte Sauerstoffaufnahme weisen auch die geringe Menge des in der Schmelze gespeicherten Oxids nach der langen O<sub>2</sub>-Begasung sowie die geringe Differenz zwischen den Mengen des gespeicherten Oxids nach der 3-stündigen O<sub>2</sub>-Begasung (75 h, 1.54 mol %) und nach der 1-stündigen O<sub>2</sub>-Begasung (95 h, 1.26 mol %) hin.

Beim Wechseln nach der langen O<sub>2</sub>-Begasung der Schmelze zu HCl-Begasung stieg die Cl<sub>2</sub>-Konzentration bis auf 40 mol %. Diese Steigerung kann nicht mit dem für die Zusammensetzung der Schmelze gegebenen Gleichgewichts-CuCl<sub>2</sub>-Zersetzungsdruck (2.5 mol % Cl<sub>2</sub>) erklärt werden, auch wenn alle zuvor gebildeten Oxidverbindungen nach der Reaktion mit HCl zu CuCl<sub>2</sub> umgewandelt würden<sup>5</sup>. Solch intensive Freisetzung des Chlors könnte infolge einer schnellen Reaktion zwischen HCl und oxidhaltigen Komponenten der Schmelze entstehen. Andererseits könnte die Aufkonzentrierung der chlorenthaltenden Gasphase während der nahezu vollen HCl-Absorption in die Schmelze passieren, doch das Erreichen des dafür notwendigen Cl<sub>2</sub>-Zersetzungsdruckes in der Gasphase vor der HCl-Absorption und die wegen der HCl-Absorption stark reduzierte Gasgeschwindigkeit stellen die letzte Hypothese in Frage.

Die Gaszusammensetzung mit 40 mol % Cl<sub>2</sub> befand sich mit der Schmelze nicht im Gleichgewicht. Im Moment des HCl-Eintrages erfolgt die Reaktion mit gelösten oxidischen Komponenten so schnell, dass Cl<sub>2</sub> als Gas freigesetzt wird noch bevor es mit dem CuCl-Gehalt der Schmelze reagieren kann.

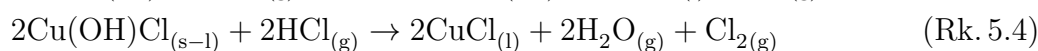
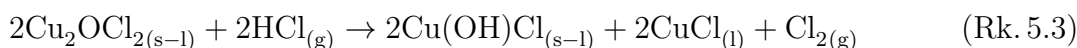
Nach jedem weiteren "O<sub>2</sub>→HCl"-Wechsel wurde der charakteristische, 5- bis 10-minütige Anstieg der Chlorkonzentration beobachtet (Abb. 5.15). Die Intensität dieser Zunahme nahm im Verlauf des Versuches ab, wobei die Dauer der abwechselnden Spülungen mit O<sub>2</sub> und HCl immer gleich war. Es ist zu vermuten, dass die Zunahme des CuCl<sub>2</sub>-Gehaltes bzw. die Abnahme der CuCl-Konzentration in der Schmelze sich nach jedem "O<sub>2</sub>→HCl"-Wechsel auf die kinetischen Bedingungen der CuCl-Oxidation negativ wirkte. Es konnte jedoch nicht geklärt werden, ob die Chlorkonzentration in den

<sup>5</sup>die Bildung von festem CuCl<sub>2</sub> ist während der Reaktion zwischen aufgelöstem CuO und HCl ausgeschlossen. In dem Versuch wurde die Löslichkeitsgrenze von CuO vermutlich (der maximale CuO-Gehalt war unter 1.5 mol %, s.u.) nicht überschritten

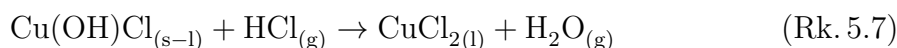
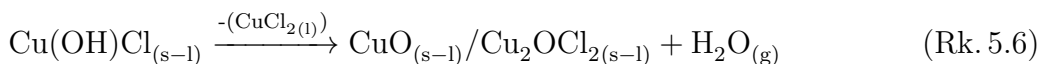
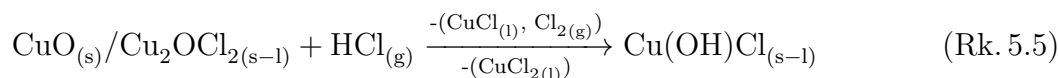
ersten 10 min der HCl-Begasung von dem CuO-Systemgehalt oder von dem  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{+2}$ -Verhältnis abhängig war.

Den letzten Überlegungen zufolge könnte die starke Zunahme der Chlorkonzentration mit folgender Hypothese erklärt werden:

die Chlorbildung ist Resultat einer schnellen Oxidation des Chlorwasserstoffs an der Schmelzenoberfläche mit dem gelösten Kupferoxidchlorid (nicht mit  $\text{CuO}^6$ ) über die Reaktion Rk. 5.3<sup>7</sup>. Eine weitere  $\text{Cl}_2$ -Aufkonzentrierung passiert während der chemischen HCl-Absorption der Schmelze. Die stark erhöhte  $\text{Cl}_2$ -Konzentration ist nicht das Resultat der Reaktion Rk. 5.4, weil sonst simultan ein gleich hoher  $\text{H}_2\text{O}$ -Peak hätte auftreten müssen.



Die Wasserdampfkonzentration bei HCl-Begasung der oxidhaltigen Schmelze nahm langsamer als die Chlorkonzentration zu und könnte mit der vom Anfang der HCl-Begasung zunehmenden  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ -Konzentration (Rk. 5.5) sowie mit der in der Schmelze verlaufenden diffusions-limitierten Zersetzung des gebildeten Hydroxidchlorids erklärt werden (Rk. 5.6, Rk. 5.7). Die Reaktion zwischen  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  und gasförmigem Chlorwasserstoff sollte unter den gegebenen Bedingungen etwas schneller als die Reaktion der thermischen Zersetzung (Rk. 5.6) verlaufen.



Die Bildung des Wassers während der HCl-Begasung setzt  $\text{CuCl}_2$  frei (Rk. 5.7). Der  $\text{CuCl}_2$ -Zersetzungsdruck sinkt dabei etwas langsamer, bis kein Kupfer(II)-hydroxidchlorid bzw. kein frisches  $\text{CuCl}_2$  mehr zur Verfügung stehen (Abb. 5.15, 75...80 h). Danach sinkt die  $\text{Cl}_2$ -Konzentration am Reaktorausgang wie bei der Begasung der Schmelze mit Inertgas (Abb. 5.15: 78...94 h). Bei der zyklischen Begasung  $\text{O}_2 \leftrightarrow \text{HCl}$  stieg die  $\text{CuCl}_2$ -Konzentration in der Schmelze, da die Begasungszeiten für die Zersetzung des neu gebildeten  $\text{CuCl}_2$  unter gegebenen Bedingungen nicht ausreichend waren.

Die obigen Vermutungen werden weiterhin mit den anderen Versuchsergebnissen belegt. Zum Beispiel wurde eine ähnlich starke  $\text{Cl}_2$ -Konzentrationserhöhung bei 500 °C in dem Versuch aus Abb. 5.16, a) infolge der Reaktion mit HCl nach dem " $\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl}$ "-Regimewechsel beobachtet. Nach dem thermodynamischen Modell (Abb. A(F).19, e), S. 170, KCl 58 mol %,  $\text{CuCl} < 34$  mol %) sowie wegen der für die Sättigung der Schmelze ungenügenden Menge an entstehendem Oxid sollten sich keine festen Oxidverbindungen während der Sauerstoffbegasung der Schmelze bilden. Damit wird die Rolle des gelösten Oxids in der direkten HCl-Oxidation bestätigt.

In dem Versuch mit dem Umschalten des Gasmolverhältnisses  $\text{HCl}/\text{O}_2$  1:1  $\rightarrow$  2:1 (Abb. 5.16, b) stieg der Chlorgehalt, so wie bei dem " $\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl}$ "-Gaswechsel. Das Verhalten weist eindeutig auf die Anwesenheit von Oxidverbindungen in der Schmelze

<sup>6</sup>die katalytische Aktivität von festem Kupferoxid wurde schon in [AM11] beschrieben

<sup>7</sup>bei den Temperaturen von 400...500 °C soll  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  als eine gelöste Verbindung betrachtet werden, da die Dehydratation von reinem  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}_{(s)}$  schon bei  $t > 280$  °C beginnt

auch bei der gleichzeitigen Begasung mit der "HCl+O<sub>2</sub>"-Mischung hin. Im Weiteren sank die Chlorkonzentration nach Abbildung 5.16, b) (33 min) auf den neuen Wert mit wenig O<sub>2</sub> in der Gasphase. Wie schon in den vorangegangenen Versuchen gezeigt wurde, nimmt das Verhältnis Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>+2</sup> mit dem Regimewechsel HCl/O<sub>2</sub> 1:1→2:1 ab. Die erhöhte Menge des Chlorwasserstoffs macht es auch unmöglich, dass die Oxidkomponenten der Schmelze sich in einer vergleichbaren Menge wie in dem vorhergehenden Regime ansammeln.

Nach dem Regimewechsel HCl/O<sub>2</sub> 1:1→1:2 (Abb. 5.16, c) nahm die Chlorkonzentration schnell ab. Die Wirkung des zusätzlichen Sauerstoffs in der Gasphase ist zu dem Zeitpunkt mit der Begasung der Kupfer(II)-chlorid-Schmelze mit inertem Gas vergleichbar. Dabei geht nur Zersetzungschlor in die Gasphase über. Die HCl-Konzentration in der Gasphase nahm schnell ab. Die Konzentration von Oxidkomponenten in der Schmelze kann aber nicht so schnell mit dem neuen HCl/O<sub>2</sub>-Verhältnis zunehmen. Bei gleicher Gasgeschwindigkeit konnte nur der Anteil des Chlors (ca. 10 rel. % ↓) sinken, der sich durch die Reaktion zwischen den Oxidkomponenten der Schmelze und HCl an der Schmelzenoberfläche bildet. Bei der weiteren Begasung mit erhöhtem O<sub>2</sub>/HCl-Verhältnis wird sich nicht nur das gelöste CuO, sondern auch durch die aktivere CuCl-Oxidation, das Kupfer(II)-chlorid in der Schmelze mit der Zeit ansammeln. Dies führte zur langsamen Steigerung der Cl<sub>2</sub>-Konzentration in der Gasphase (Abb. 5.16, c).

Die Ergebnisse des Versuches mit NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze (Abb. 5.17) deuteten auf ähnliche Effekte wie bei KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelzen. So wurden charakteristische Abnahmen der Chlorgaskonzentration beim Wechsel des Gases am Eingang des Reaktors (HCl, O<sub>2</sub>, "HCl+O<sub>2</sub>"-Mischung, Ar) zu den Zeitpunkten 90, 230, 900 min beobachtet. Zum Beispiel fiel die Chlorkonzentration gleich nach dem Umschalten von der "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung auf O<sub>2</sub> (Abb. 5.17, 90 min) schnell um bis zu 3 mol %. Das Austragen des Chlors aus der Schmelze im Falle der CuCl<sub>2</sub>-Zersetzung als einzige Quelle für Cl<sub>2(g)</sub> sollte aber unabhängig von der vorbeiströmenden Gasphase sein. Unter den gegebenen Bedingungen konnte die Cl<sub>2</sub>-Konzentration nur wegen der fehlenden direkten HCl-Oxidation auf der Schmelzenoberfläche sinken.

Das 190-minütige Austragen des bei der "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung in Form des Kupferhydroxidchlorids aufgesammelten Wassers (Abb. 5.17, ab 230 min) spricht für den sehr langsamen Verlauf der Reaktion Rk. 5.6 selbst bei 500 °C in Abwesenheit des Chlorwasserstoffs in der Gasphase.

Kupfer(II)-hydroxidchlorid konnte sich nicht in Form eines festen Salzes ansammeln und sollte in der Schmelze als eine gelöste Substanz vorhanden sein. Die Menge des gelösten Hydroxidchlorids wurde aus dem bei der Ar-Spülung gebildeten Wasser (Abb. 5.17, 230...430 min) abgeschätzt und betrug ca. 1.2 mol %.

## Diskussion des Deacon-Prozessmechanismus

Aufgrund der vorgeschlagenen Deutungen der in der CuCl<sub>2</sub>-haltigen Schmelze bei der Begasung mit verschiedenen Reaktionsgasen verlaufenden Prozesse ist von den in Abbildung Abb 5.18 angegebenen Reaktionen auszugehen.

Als Schlüsselverbindung dieser Reaktionskette wird Kupfer(II)-oxidchlorid bzw. die in der Schmelze mit Cu<sup>+2</sup> komplexierten O<sup>-2</sup>-Ionen in jeder der gegebenen Formen betrachtet. Die notwendige Voraussetzung für die Katalyse sollte das hohe Potenzial zur Zersetzung der Kupferoxidchloride unter der Bildung von CuCl<sub>(l)</sub> und O<sub>2(g)</sub> sein. In der Schmelze sollte das Potenzial wiederum mit der Oxidkonzentration

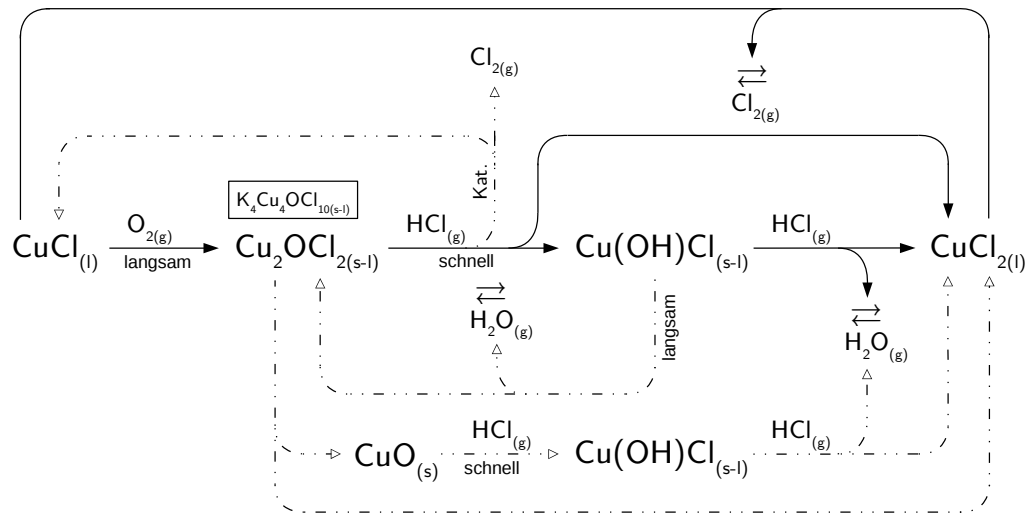


Abbildung 5.18: Hypothetischer Mechanismus des Deacon-Prozesses in kupferchlorid-haltiger Schmelze

Kat. - katalytisch

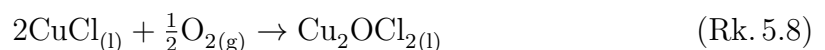
on bzw. mit entsprechendem Zersetzungs-Sauerstoffpartialdruck korrelieren: je größer der Druck/Oxidanteil ist, desto größer soll die katalytische Aktivität der Schmelze bei der direkten HCl-Oxidation sein.

Der Prozessmechanismus wird je nach den beteiligten Gasen in vier Gruppen eingeteilt: Reaktion mit Sauerstoff, Chlorwasserstoff und die Bildung von Wasser und Chlor.

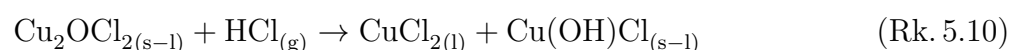
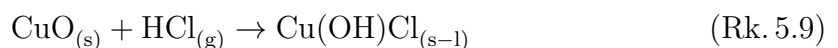
Bei der Begasung der Schmelze mit Sauerstoff können sich die gelösten und festen Oxidverbindungen ( $\text{CuO}$  [ $+\text{CuCl}_{2(l)}$ ],  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  oder  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ ) bilden, wenn das gegebene System noch nicht mit Sauerstoff gesättigt ist.

Im Temperaturintervall, in dem die Oxidverbindungen als Bodenkörper stabil sind, werden sich CuO-Verbindungen bis zu einer bestimmten Menge ansammeln. Mit der Bildung von CuO und  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  nimmt der  $\text{CuCl}_2$ -Anteil in Schmelze zu. Bei der Bildung von  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  werden noch  $\text{CuCl}_2$  und KCl in die CuCl-Oxidation einbezogen. Das Voraussagen des Systemverhaltens während der Reaktion zwischen Schmelze und Sauerstoff wird in dem Falle kompliziert und nur mit den thermodynamischen Rechnungen möglich (s. Abbildungen A(F).17...A(F).19, S. 168...170).

In den betrachteten Salzschnmelzen bei den Temperaturen von 440...500 °C sind die Substitutionsreaktion zwischen  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{O}_2$  und die Bildung von festen Oxidverbindungen nicht relevant. Kupfer(I)-chlorid reagiert mit  $\text{O}_2$  zu in der Schmelze gelösten Oxidverbindungen (hier als  $\text{Cu}_2\text{OCl}_{2(l)}$  gekennzeichnet):

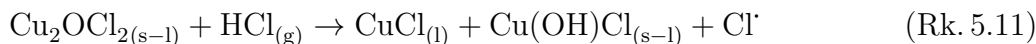


Bei der HCl-Begasung der  $\text{CuO}_{(s)}$ -haltigen Schmelze reagiert festes Kupfer(II)-oxid mit HCl zu  $\text{Cu(OH)Cl}$ . Die vorhandenen Kupferoxidchloride können mit HCl direkt zu  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{Cu(OH)Cl}$  reagieren:





Anstatt der  $\text{CuCl}_2$ -Bildung kann  $\text{Cl}_2$  alternativ nach den Reaktionen Rk. 5.11, Rk. 5.12 direkt freigesetzt werden (Hypothese s. S. 101). Das Chlor bildet sich nicht aus dem zersetzenden  $\text{CuCl}_2$ , sondern aus HCl (bzw.  $\text{Cl}^-$  von HCl), das an der Schmelzenoberfläche oxidiert wird:



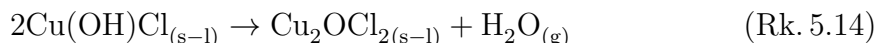
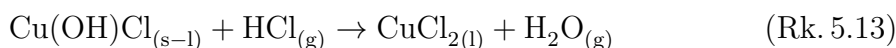
Die direkte HCl-Oxidation mit dem anscheinend gelösten Oxid wurde in dem von uns untersuchten Temperaturintervall von 450...500 °C beobachtet. Die Rolle der festen Oxidverbindungen ( $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  und  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ ) in der Reaktion der direkten Chlorbildung nach der Reaktion mit HCl bleibt jedoch wegen mangelnder experimenteller Daten unklar.

Bei der HCl-Spülung der Schmelzen, die mehr als 1 mol % CuO enthalten, konnte in manchen Fällen eine Chlorkonzentrationssteigerung bis 40 mol % beobachtet werden. Dies übersteigt den  $\text{CuCl}_2$ -Zersetzungsdruck als auch Gleichgewichtskonzentration des Chlors nach der Deacon-Reaktion Rk. 1.1.

Solche Chlorkonzentrations sprünge wurden gleich nach der HCl-Zugabe detektiert und dauerten nicht länger als 10 min<sup>8</sup>. Die Wasserfreisetzung war dem Chlorpeak zeitlich nachgelagert, aber erreichte ähnlich hohe Konzentrationen. Die zeitliche Differenz zwischen den Steigerungen der  $\text{Cl}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen könnte durch eine relativ langsame  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ -Aufkonzentrierung erklärt werden.

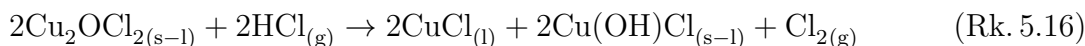
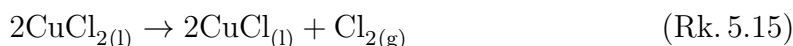
Im weiteren reagiert Chlorwasserstoff mit dem vorhandenen  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  und beschleunigt damit die weitere  $\text{H}_2\text{O}$ -Freisetzung unter der Bildung von  $\text{CuCl}_2$ .

Die Bildung des Wassers verläuft anscheinend nicht nur über direkte Reaktion zwischen Oxidkomponenten der Schmelze mit Chlorwasserstoff, sondern überwiegend durch die Bildung des scheinbar chemisch gebundenen Wassers bzw. Hydroxidchlorids. Hydroxidchlorid kann sich wiederum unter der Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  über zwei verschiedene Reaktionen zersetzen: mit Chlorwasserstoff (Rk. 5.13) und ohne (Rk. 5.14).



Abhängig von Zusammensetzung der Schmelze und Temperatur kann die Zersetzung des  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  ohne HCl unter Bildung von  $\text{CuO}_{(s-1)}$ ,  $\text{Cu}_2\text{OCl}_{2(s-1)}$ ,  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10(s-1)}$  oder  $\text{CuCl}_{2(s-1)}$  ablaufen.

Die Bildung des Chlors verläuft entweder über thermische Zersetzung des geschmolzenen Kupfer(II)-chlorids<sup>9</sup> (Rk. 5.15) oder über schnelle Reaktion zwischen gelöstem oder/und festem Oxidchlorid mit HCl bis zu  $\text{CuCl}$  und  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  (Rk. 5.16).



Beim gleichzeitigen Zuführen von Chlorwasserstoff und Sauerstoff reagiert die Schmelze gleichzeitig mit beiden Gasen. Dabei stellt sich ein quasi-stationärer Zustand zwischen der kupferchloridhaltigen Schmelze, den Oxid- und Hydroxidverbindungen und

<sup>8</sup>entspricht  $t_{\text{tot}}$  für 80 mL Schmelze mit Reaktoreinsatz "Spirale" und  $\dot{V} = 10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$

<sup>9</sup>die Chlorkonzentration im Reaktor war meistens kleiner als der berechnete  $\text{CuCl}_2$ -Zersetzungsdruck, insbesondere bei Temperaturen unter 450 °C

der Gasmischung, in dem  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{Cl}_2$  miteinander nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sein können, ein. Die  $\text{Cl}_2$ -Bildung verläuft gleichzeitig über  $\text{CuCl}_2$ -Zersetzung und über die direkte  $\text{HCl}$ -Oxidation mit oxidischen Komponenten der Schmelze.

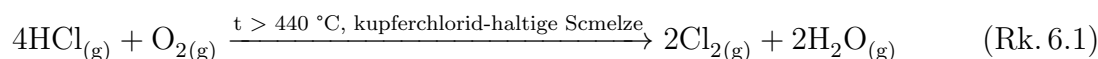
## Kapitel 6

### Vorschläge zur Technologie

Die in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen zur katalytischen HCl-Oxidation haben gezeigt, dass die Durchführung des Deacon-Prozesses in einem Blasenreaktor mit (Alk-Cl)-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Salzschmelzen trotz eher nur befriedigender Effizienz eine geeignete Alternative zum Festbettverfahren sein könnte, da dieses durch Alterungsprobleme gekennzeichnet ist.

Das Arbeiten mit Schmelzen in einem einzelnen Reaktor müsste jedoch wegen der geringen Chlorausbeute bei Temperaturen von über 440 °C durchgeführt werden (NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze, Tab. 5.7, S. 92). Die erhöhten Prozesstemperaturen beschränken die Anwendbarkeit der geschmolzenen Katalysatoren, einerseits infolge des ausgesprochen korrosiveren Verhaltens der Schmelzen und der "HCl+H<sub>2</sub>O+Cl<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>"-Gasphase, andererseits durch die erhöhten Wärmeverluste sowie durch das notwendige Vorwärmen der Reaktionsgase<sup>1</sup>.

Unter den in dieser Arbeit angewandten Reaktionsbedingungen (Schmelzenzusammensetzung, Temperatur, Konstruktion des Reaktors, Gasgeschwindigkeit) war das für die Chlorerzeugungsrate günstigste Molverhältnis der durchströmten Gase HCl/O<sub>2</sub> = 1:2. Für das Erwärmen dieser Ausgangsmischung von 25 bis 440 °C werden 76 kJ pro mol produziertes Chlors benötigt. Für den bei 440 °C maximalen HCl-Umsatz (thermodynamisch möglich sind 80 %) ergibt sich für die Reaktionsenthalpie Rk. 6.1 nur -47 kJ/mol<sub>Cl<sub>2</sub></sub>, was für das Konstanthalten der Temperatur im Reaktor, selbst abgesehen von den Wärmeverlusten, bei weitem nicht genügt. Die autotherme Betriebsweise des Reaktors ist nur dann möglich, wenn nicht nur die Reaktionswärme, sondern auch der äußere Wärmetausch nach dem Gegenstromprinzip zwischen dem Produkt- und Eduktgasstrom angewendet wird.



Neben dem positiven Effekt auf die Effizienz der HCl-Oxidation setzen die erhöhte Prozesstemperatur und das Arbeiten mit dem ungünstigen stöchiometrischen HCl/O<sub>2</sub>-Verhältnis auch die theoretischen Grenzen für die thermodynamisch maximal erreichbare Cl<sub>2</sub>-Endkonzentration nach der Reaktion Rk. 6.1. So entspricht der Temperatur von 440 °C und der Zusammensetzung der Gase HCl/O<sub>2</sub> = 1:2 eine Chlorkonzentration von 14.5 mol %, was eine aufwendige [H<sub>2</sub>O+HCl]-Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gastrennung bedingt.

Unter stationären Bedingungen bei Einsatz einer stark vergrößerten Reaktionsfläche wird die Endkonzentration von Chlor nach dem Gleichgewicht der Reaktion

<sup>1</sup>vgl.: die Pilotanlage in Oppau [Rul46] benötigte für den kontinuierlichen Betrieb bei 450 °C die Vorwärmung der "HCl+O<sub>2</sub>"-Mischung (HCl/O<sub>2</sub> = 2:1) bis 200 °C sowie die Widerstandserwärmung der KCl-FeCl<sub>3</sub>-Schmelze

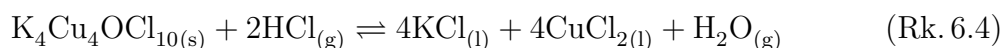
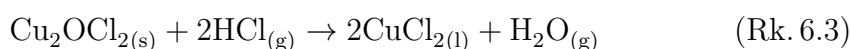
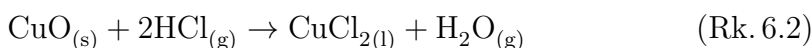
Rk. 6.1 das Verhältnis  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{+2}$  in kupferchlorid-haltiger Schmelze festlegen. Bei 440 °C entspricht die Isobare  $p(\text{Cl}_2) = 14.5 \text{ mol } \%$ , ungefähr der Isobaren  $p(\text{Cl}_2) = 0.1 \text{ bar}$  im Schmelzenbereich in Abbildung A(F).15 d), S. 166. Die auf dieser Isobare liegenden Zusammensetzungen der mit Oxidverbindungen gesättigten Schmelze besitzen unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke. Für die Oxidationsreaktion sind die Zusammensetzungen der Schmelze mit den geringsten Sauerstoffpartialdrücken, die in den meisten Fällen auch der  $\text{CuCl}_2$ -Sättigung entsprechen, am günstigsten. Nach dem Modell hat das System  $\text{NaCl-CuCl-CuCl}_2$  bei 440 °C die günstigste Zusammensetzung bei 39-23-38 mol %. Im System  $\text{LiCl-CuCl-CuCl}_2$  wird die günstigste Zusammensetzung bei 54-15-31 mol % und im System  $\text{KCl-CuCl-CuCl}_2$  bei 29-25-26 mol % erreicht<sup>2</sup>. Bei diesen Zusammensetzungen und der Temperatur könnte sich nur eine feste Oxidverbindung bilden -  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ , aber das Fällen von  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  wird, wegen des hohen Sättigungssauerstoffdrucks ( $p(\text{O}_2) > 12 \text{ bar}$ , Abb. A(F).17, S. 168...A(F).19, S. 170), unter Atmosphärendruck unmöglich.

Die Verwendung der geschmolzenen Salzmischungen als Katalysator, der stufenweise Verlauf des Deacon-Prozesses, das Vorhandensein stabiler Zwischenverbindungen und die beachtlichen Unterschiede in den Geschwindigkeiten und der Thermodynamik von Einzelreaktionen lassen die Möglichkeit zu, die Reaktionen nicht nur in einem Reaktor, sondern auch in getrennten Volumina bei verschiedenen Temperaturen und Drücken zu realisieren. Obwohl das Konzept mit einem Reaktor im Vergleich zum Konzept mit mehreren Reaktoren das kleinere Reaktorvolumen (bzw. größere Chlorerzeugungsraten), die summarisch exotherme Reaktion Rk. 6.1 und die mit  $\text{HCl}$  beschleunigte  $\text{CuCl}$ -Oxidation besitzt, könnte der Prozess in getrennten Volumina das Problem mit dem korrosiven Verhalten der Gasphase, indem man das Umsetzen mit  $\text{HCl}$  und die  $\text{H}_2\text{O}$ -Freisetzung in separaten Reaktoren bei tieferen Temperaturen realisiert, zum Teil lösen. Außerdem könnte die separate Durchführung der  $\text{CuCl}_2$ -Zersetzung ein leichteres Abtrennen des Chlors von den " $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}$ "-Komponenten sowie eine erhebliche Erhöhung der  $\text{Cl}_2$ -Konzentration am Reaktorausgang ermöglichen.

Die Reaktorprinzipien mit getrennten Volumina wurden anhand des vorhandenen thermodynamischen Modells im Vergleich zum Ein-Reaktor-Konzept (Abb. 6.1, a) kritisch betrachtet. Von den möglichen Konzepten sollen nur drei hervorgehoben werden (Abb. 6.1, b)...d). Diese unterscheiden sich nach der Reaktoranzahl, dem Aufbau, der Art der durch die Reaktoren geleiteten Gase und nach der optimalen Temperatur, die für jeden Reaktor untenstehend detaillierter diskutiert wird:

- b) der Prozess verläuft in drei Reaktoren. Im ersten Reaktor verläuft die Umsetzung zwischen Oxidverbindungen und  $\text{HCl}$ , im zweiten Reaktor - endotherme  $\text{CuCl}_2$ -Zersetzung und im dritten Reaktor - exotherme  $\text{CuCl}$ -Oxidation (Rk. 6.2...Rk. 6.8):

I. Reaktor bei  $> 355 \text{ °C}$  (bedingt)



<sup>2</sup> $a(\text{CuCl}_{(l)})$  beträgt für alle Mischungen 0.17

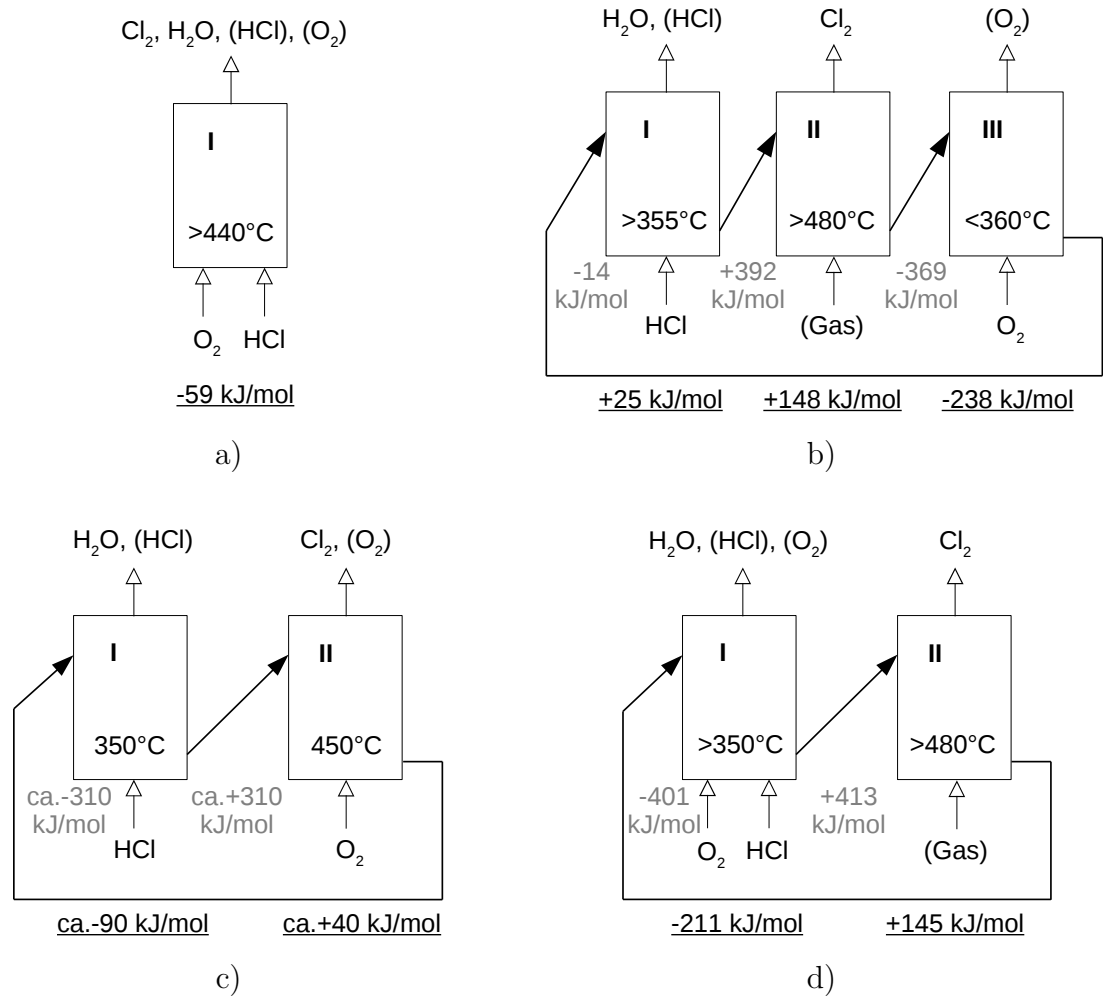
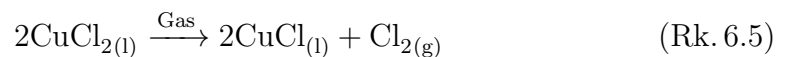


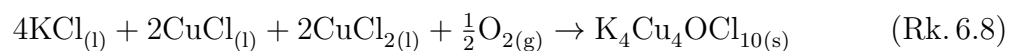
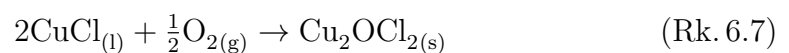
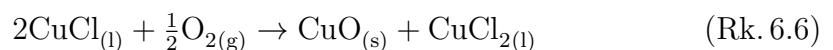
Abbildung 6.1: Reaktorprinzipien einer technischen Realisierung des Deacon-Prozesses (als Prozessmedium - kupferchlorid-haltige Schmelze) mit den entsprechenden Reaktionsenthalpien  $\Delta_r H_t^\circ$  in Schmelzenumgebung für jeden Reaktor (unterstrichene Werte). Die Reaktionsenthalpien wurden für die untenstehenden Beispiele zu 1 mol  $\text{Cl}_2$  der summarischen Reaktion  $4\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  berechnet

Zahlen in grauer Farbe entsprechen dem zu 1 mol  $\text{Cl}_2$  berechneten energetischen Aufwand für Aufwärmen und Kühlen des Schmelzenmediums in Leitungen zwischen den Reaktoren

## II. Reaktor bei $> 480^\circ\text{C}$

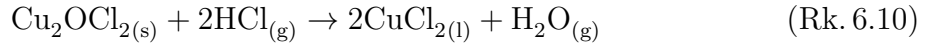
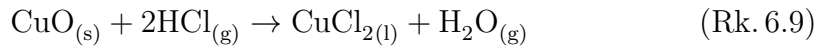


## III. Reaktor bei $t$ zwischen $360^\circ\text{C}$ und $375^\circ\text{C}$ (bedingt)

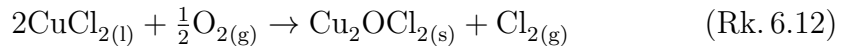
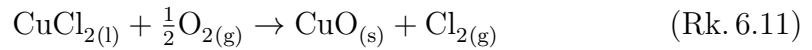


- c) der Prozess ist in zwei Stadien geteilt. Im ersten Reaktor verläuft die Umsetzung zwischen Oxidverbindungen und Chlorwasserstoff (Rk. 6.9, Rk. 6.10), im Zweiten -  $\text{CuCl}$ -Oxidation und  $\text{CuCl}_2$ -Zersetzung (Rk. 6.11 und Rk. 6.12):

## I. Reaktor bei 350 °C (bedingt)

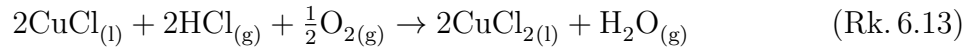


## II. Reaktor bei 450 °C (bedingt)

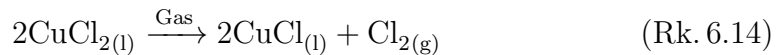


- d) im ersten Reaktor (Rk. 6.13) wird  $\text{CuCl}_2$ -reiche Schmelze hergestellt. Die Reaktionen im ersten Reaktor sind summarisch exotherm, im zweiten Reaktor verläuft endotherme  $\text{CuCl}_2$ -Zersetzung (Rk. 6.14):

## I. Reaktor bei &gt; 350 °C



## II. Reaktor bei &gt; 480 °C



Das Konzept "b)" mit drei Reaktoren bedeutet einen sehr großen Kapitalaufwand, lässt aber jedes einzelne Stadium thermodynamisch steuern. Die im ersten Reaktor verlaufende Reaktion mit korrosiver  $\text{HCl}$ -Atmosphäre läuft bei relativ niedriger Temperatur ab. Im zweiten Reaktor kann Chlor in reiner Form freigesetzt werden. Es werden jedoch, wegen der endothermen  $\text{CuCl}_2$ -Zersetzungsreaktion, hohe Temperaturen > 480 °C benötigt. Der dritte Reaktor kann bei relativ niedrigen Temperaturen arbeiten, womit Sauerstoff durch den Reaktor ständig zirkuliert wird.

Der Prozess kann allerdings nur mit der  $\text{KCl-CuCl-CuCl}_2$ -Schmelze realisiert werden. Bei den Systemen mit  $\text{LiCl}$  und  $\text{NaCl}$  überschneiden sich die Arbeitsbereiche für die Reaktoren II und III nicht. Unter dem Arbeitsbereich für Reaktor II ist der Bereich der homogenen Schmelze mit dem  $\text{Cl}_2$ -Gleichgewichtspartialdruck von > 0.5 bar, damit die  $\text{Cl}_2$ -Freisetzung möglich wird, gemeint. Im Reaktor III sollen sich feste Oxidverbindungen bilden. Damit soll auch der  $\text{O}_2$ -Gleichgewichtspartialdruck im Reaktor III < 1 bar sein.

Für die  $\text{KCl-CuCl-CuCl}_2$ -Schmelze könnte der Prozess nach dem Konzept unter folgenden Bedingungen durchgeführt werden:

1. die Schmelze  $\text{KCl-CuCl-CuCl}_2$  der Zusammensetzung 47-10-43 mol % kommt aus dem Reaktor II in den Reaktor III und wird dort bei 360 °C (bis 375 °C möglich) mit Sauerstoff oxidiert (1.4 mol  $\text{O}_2$  auf 100 mol Schmelze), dabei bilden sich gelöste Oxidverbindungen (ca. 1...1.5 mol %) und festes  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  (16 Gew.-% oder berechnet auf  $\text{CuO}$  2.1 mol %). Die Schmelze im Reaktor wird die Zusammensetzung  $\text{KCl-CuCl-CuCl}_2$  46-6-48 mol % haben ( $p^*(\text{O}_2) = 0.1$  bar,  $p^*(\text{Cl}_2) = 0.03$  bar,  $a(\text{CuCl}) = 0.04$ )

2. die im Reaktor III entstehende Suspension wird im Reaktor I bei 356 °C mit HCl umgesetzt (5.6 mol HCl auf 100 mol Schmelze). Die Zusammensetzung der KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze im Reaktor I nach der Freisetzung des Wassers wird 47-4-49 mol % betragen (Gleichgewichtspartialdruck von  $p^*(\text{Cl}_2) = 0.04$  bar)
3. die im Reaktor I entstehende Schmelze wird im Reaktor II zersetzt (2.8 mol Cl<sub>2</sub> auf 100 mol Schmelze pro Zyklus). Im Reaktor wird sich eine konstante Konzentration KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> 47-10-43 mol % einstellen. Bei 480 °C ( $p^*(\text{Cl}_2) > 0.5$  bar) kann Chlor durch die Begasung mit inertem Gas freigesetzt werden, bei 500 °C wird der Chlorpartialdruck schon über 1 bar sein. Somit kann Cl<sub>2</sub> ohne inertes Gas freigesetzt werden.

Der berechnete energetische Aufwand des Konzeptes mit der KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze ist in Abbildung 6.1, b) in Form der benötigten Energie für das Aufwärmen und Kühlen des Schmelzenmediums in den Reaktoren oder in Leitungen zwischen den Reaktoren dargestellt. Neben der schwer realisierbaren Anwendung der Wärmetauscher braucht das Konzept "b)" nur für das Aufwärmen der Schmelze vor dem Reaktor II und für die in dem Reaktor verlaufende Reaktion mehr Energie (ca. 540 kJ/mol<sub>Cl<sub>2</sub></sub>) als für die Salzsäure-Elektrolyse (ca. 430 kJ/mol<sub>Cl<sub>2</sub></sub> [DJ66]) und wird anscheinend nicht rentabel. Zusätzlich muss man beim Konzept noch die Probleme mit dem Abkühlen der Schmelze und mit der geringen CuCl-Aktivität im Reaktor III betrachten.

Für das Konzept "c)" sind die geringere Temperatur für die HCl-Umsetzung im ersten Reaktor und das leichte Trennen der "Cl<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>"-Gas Mischung aus dem zweiten Reaktor von Vorteil. Allerdings kann bei keiner der betrachteten Schmelzen gleichzeitig Cl<sub>2</sub> freigesetzt und CuCl bis zur festen Oxidverbindung oxidiert werden, da der O<sub>2</sub>-Sättigungspartialdruck für alle Schmelzenzusammensetzungen und Temperaturen, bei denen Chlor noch sinnvoll gewonnen kann ( $p^*(\text{Cl}_2) > 0.5$  bar), mindestens eine Potenz höher als der Chlorpartialdruck ist (Vergleich zwischen Abb. A(F).14, S. 165...A(F).16, S. 167 und Abb. A(F).17, S. 168...A(F).19, S. 170). Wirtschaftlich kann aber das Konzept mit der Schmelzenzirkulation nur dann werden, wenn die Bildung der oxid-reichen Suspension bzw. der Transport der großen Mengen von Oxidverbindungen möglich sind.

Beim Konzept "d)" läuft die CuCl-Oxidation im ersten Reaktor exotherm und wird mit Anwesenheit von HCl beschleunigt [KK84b]. Im zweiten Reaktor dagegen wird, wegen der endothermen CuCl<sub>2</sub>-Zersetzung und hohen Temperaturen, viel Energie verbraucht (Rk. 6.14).

Im Reaktor I des Konzeptes "d)" sollen die Bedingungen des günstigsten Verlaufs im Reaktor des Konzeptes "a)" eingestellt werden. Das bedeutet, dass mit dem Gasgemisch des Verhältnisses HCl/O<sub>2</sub> = 1:2 im Bereich der homogenen Schmelze mit  $p^*(\text{Cl}_2) < 0.05$  bar, nah an der CuCl<sub>2</sub>-Sättigung gearbeitet werden muss. Gleichzeitig muss die Zusammensetzung der Schmelze aus dem Reaktor I ein hohes CuCl<sub>2</sub>-Zersetzungspotential im Reaktor II besitzen. Somit kann der Prozess nur mit der KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze durchgeführt werden:

1. die Schmelze der Zusammensetzung KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> 44-12-44 mol % kommt aus dem Reaktor II in den Reaktor I und wird dort bei 350 °C (bis 365 °C möglich) mit Sauerstoff und HCl umgesetzt (1.4 mol O<sub>2</sub> und 5.6 mol HCl auf 100 mol Schmelze). Die Schmelze im Reaktor hat die Zusammensetzung KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> 44-6-50 mol % ( $p^*(\text{Cl}_2) = 0.03$  bar,  $a(\text{CuCl}) = 0.04$ )
2. die im Reaktor I entstehende Suspension wird im Reaktor II zersetzt (2.8 mol Cl<sub>2</sub> auf 100 mol Schmelze pro Zyklus). Die Schmelze hat im Reaktor eine konstante

Konzentration KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> 44-12-44 mol %. Bei 480 °C ( $p^*(\text{Cl}_2) > 0.5 \text{ bar}$ ) kann Chlor durch die Begasung mit inertem Gas freigesetzt werden. Bei 500 °C wird der Chlorpartialdruck schon über 1 bar sein und Chlor kann ohne inertes Gas freigesetzt werden.

Energetisch gesehen ist das Konzept "d)", wegen des Erwärmens der Schmelze im Reaktor II (560 kJ/mol<sub>Cl<sub>2</sub></sub>) ungünstig. Außerdem fehlt dem Konzept mit  $a(\text{CuCl}_{(l)}) = 0.04$  im Vergleich mit dem Konzept "a)" mit  $a(\text{CuCl}_{(l)}) = 0.17$  die für die Oxidation wichtige CuCl-Aktivität.

Alle zur Diskussion gestellten Konzepte mit mehreren Reaktoren haben gemeinsame Mängel:

1. hoher thermischer Aufwand
2. begrenzte Auswahl der geeigneten Schmelzsysteme;
3. Zirkulation der Schmelze oder Suspension zwischen den Reaktoren ist ein technisch schwer realisierbarer Prozess<sup>3</sup>;
4. bei den Reaktoren, in denen Chlorwasserstoff mit oxid-haltiger Schmelze umgesetzt wird, sollte eine nach der Umsetzung folgende und mit Sauerstoff oder inertem Gas gespülte Blasensäule für das Trocknen und das Befreien von restlichem HCl vorgesehen werden. Damit werden die Korrosionsprobleme in weiteren Reaktoren möglicherweise beseitigt.

Aus den oben genannten Gründen können die Konzepte nur begrenzt eingesetzt werden und nur die Durchführung des Deacon-Prozesses in einem Reaktor, könnte trotz der geringen Cl<sub>2</sub>-Endkonzentration und der Korrosionsprobleme, rentabel sein.

Weitere Aussagen zur Durchführung des Deacon-Prozesses in einem einzelnen Reaktor können nur nach der experimentellen Überprüfung der vorgeschlagenen Salz-mischungen NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> und KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> mit und ohne LaCl<sub>3</sub>-Zusatz (3...10 mol % LaCl<sub>3</sub>) in den Füllkörpern mit vergrößerter Oberfläche gemacht werden.

Für weitere Überlegungen und Abschätzungszwecke können die für (Alk-Cl)-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Mischungen berechneten Chlor- und Sauerstoffpartialdrücke, die den jeweiligen Schmelzenoberflächen zwischen 350 und 500 °C entsprechen, für die Auswahl des für die CuCl-Oxidation und die Cl<sub>2</sub>-Freisetzung günstigen Systems verwendet werden (s. Abb. A(F).14...A(F).23, S. 165...175).

---

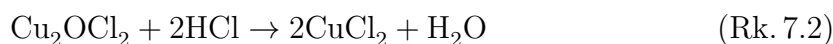
<sup>3</sup>der Transport kann evtl. mit Mammutpumpe oder mit abwechselnder Druckdifferenz realisiert werden



## Kapitel 7

### Zusammenfassung

Die industrielle organische Chemie ist ein Großverbraucher an Chlor. Etwa 50 % des eingesetzten Chlors fallen als wasserfreie HCl an. Die Rückoxidation des HCl mit Sauerstoff zu Chlor erfordert Katalysatoren, die bei möglichst niedrigen Temperaturen aktiv sind, da die Gleichgewichtslage der Oxidationsreaktion mit steigender Temperatur schnell ungünstig wird. Der Deacon-Prozess mit  $\text{CuCl}_2/\text{CuCl}$  als aktive Komponente ist eine Möglichkeit HCl zu oxidieren:



Prinzipiell können die Katalysatoren im festen oder geschmolzenen Zustand vorliegen. Alle Prozesse mit Katalysatorsystemen im festen Zustand sind dadurch gekennzeichnet, dass infolge der Flüchtigkeit der Übergangsmetallhalogenide die Katalysatorschüttungen schon nach kurzen Betriebszeiten erneuert werden müssen. Im geschmolzenen Zustand und in Mischung mit Alkalimetallhalogeniden kann der verflüchtigte Katalysatoranteil leicht wieder rückgeführt werden. Im Gegensatz zu den festen Katalysatorsystemen liegen für den Deacon-Prozess mit Salzschnmelzen nur sehr wenige wissenschaftliche Untersuchungen vor, auf deren Grundlage eine Optimierung hinsichtlich Temperaturregime, Schmelzenzusammensetzung und Umsatz vorgenommen werden könnte.

Ziel dieser Arbeit war es:

1. die thermodynamischen Grundlagen für die Beschreibung der Schmelz- und Reaktionsgleichgewichte zu erarbeiten;
2. anhand eines geeigneten Reaktoraufbaus die erzielbaren Umsatzraten und  $\text{Cl}_2$ -Konzentrationen bei Variation der Schmelzenzusammensetzung, Temperatur und des Gasgemisches zu ermitteln.

Es wurden die Schmelzdiagramme aller binären und ternären Mischungen Alkalimetallchlorid/ $\text{CuCl}$ / $\text{CuCl}_2$  modelliert. Unter Berücksichtigung der Zersetzung von  $\text{CuCl}_2$  in  $\text{CuCl}$  und  $\text{Cl}_2$  wurden Literaturdaten re-interpretiert und die Standarddaten für  $\text{CuCl}_{2(l)}$  und seine Doppelsalze abgeleitet.

Besondere Aufmerksamkeit wurde den festen oxidischen Zwischenverbindungen  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  und  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  geschenkt. Durch eigene Untersuchungen zur thermischen Stabilität und Löslichkeit in den Salzschnmelzen konnten für  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  und  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$

thermodynamische Standarddaten berechnet werden. Für  $K_4Cu_4OCl_{10}$  (Ponomarevit) lagen bisher noch gar keine Daten vor.

Mit der erstellten thermodynamischen Datenbasis sind die komplexen Gleichgewichtsverhältnisse in Systemen vom Typ (Alk-Cl)-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O-Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (Alk = Li, Na, K) berechenbar. Die Simulation spezifischer Prozesssituationen zeigte, dass die Durchführung des Deacon-Prozesses in einem Reaktor mit (Alk-Cl)-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Salzschmelzen, wegen der optimalen Bedingungen der CuCl<sub>2</sub>-Zersetzungsreaktion im zu untersuchenden Temperaturintervall von 400...500 °C, eine begrenzte Auswahl an Schmelzenzusammensetzungen ergibt. Außerdem wiesen die berechneten Existenzgebiete der festen Oxidverbindungen darauf hin, dass die oxidischen Spezies in den zu untersuchenden Systemen bei Temperaturen von über 400 °C nur in gelöster Form auftreten können.

Für das Studium des Deacon-Prozesses selbst wurde eine Apparatur mit Quarzglasreaktor und kontinuierlichen Gasdosier- und Gasanalysesystem aufgebaut. Der Chlorgehalt wurde UV/VIS-spektroskopisch und der H<sub>2</sub>O-Gehalt mittels NIR-Spektroskopie in beheizbaren Küvetten bestimmt.

Es wurden Versuche unter stationären und instationären Reaktionsbedingungen gefahren. Unter stationären Bedingungen kamen folgende Schmelzmischungen mit einem Ausgangs-Molverhältnis  $Cu^+/Cu^{+2} = 1:2$  zum Einsatz:

KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> :	KCl 33...58 mol %
LiCl-KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> :	LiCl 14...20 mol %, [LiCl+KCl] 45 mol %
NaCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> :	NaCl 45 mol %
AlCl <sub>3</sub> -KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> :	AlCl <sub>3</sub> 5 mol %, KCl 40 mol %
CuCl-CuCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> :	ZnCl <sub>2</sub> 50 mol %
KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> -LaCl <sub>3</sub> :	LaCl <sub>3</sub> 11 mol %, KCl 45 mol %

Das molare HCl/O<sub>2</sub>-Verhältnis wurde von 2:1 bis 1:2 variiert. Die Bildungsrate an Cl<sub>2</sub> war stets für die sauerstoffreiche Gasmischung höher.

Von den Schmelzsystemen erwiesen sich NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (45-18-37 mol %) und KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (33-22-44 mol %) als vergleichbar in den HCl-Umsätzen. Die in der Literatur beschriebene Erhöhung der katalytischen Wirkung von LaCl<sub>3</sub> konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

Die Verfolgung der zeitlichen Änderung der Zusammensetzung des Gasgemisches am Reaktorausgang beim Wechsel des Gases am Eingang des Reaktors (Ar, O<sub>2</sub>, HCl/O<sub>2</sub>-Verhältnis) lieferte weitere Hinweise zum Reaktionsmechanismus. Dabei konnten erstmalig Hinweise für die Bedeutung oxid- und hydroxidhaltiger Spezies im Chlorbildungsmechanismus in der Schmelze erbracht werden.

Unter den in der Versuchsanlage gegebenen Bedingungen konnte in dem Schmelzsystem NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> eine Chlorerzeugungsrate von über 300 gCl<sub>2</sub>/h/L<sub>Schmelze</sub> bei Konzentrationen von 11 % Cl<sub>2</sub> im Gasgemisch erzielt werden. Eine wünschenswerte Temperaturabsenkung wesentlich unter 450 °C war durch den niedrigen Cl<sub>2</sub>-Zersetzungsdruck des CuCl<sub>2</sub>-Anteils in der Schmelze nicht möglich.

Überlegungen, die Reaktionsschritte des Deacon-Prozesses in getrennten Reaktoren ablaufen zu lassen, um Korrosionsprobleme mit den Salzschmelzen besser beherrschen zu können und die Gaszusammensetzungen zu optimieren scheitern an der energetischen Entkopplung der stark endothermen und exothermen Reaktionsschritte.

Die Oxidation des Chlorwasserstoffs mittels der Kupferchlorid-Schmelze bei Temperaturen von 440...500 °C könnte, ausgehend von den vorgelegten Ergebnissen, als eine alternative Methode der Rückgewinnung des Chlors in einem einzelnen Reaktor betrachtet werden. Jedoch benötigt diese Technologie weitere Untersuchungen auf dem Gebiet der Phasendiagrammanalyse und der thermodynamischen Beschreibung des KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-LaCl<sub>3</sub>-Systems sowie die Kenntnisse über die Gleichgewichte zwischen den in Salzschnmelzen löslichen Oxid- und Hydroxidverbindungen und den Metallchloriden mit der nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stehenden Gasphase. Ebenso sind Versuche für die Aufklärung der Elementarreaktionen in der Schmelze bei der Oxidation von HCl mit Oxidchloriden in fester und gelöster Form erforderlich.

Eine Überprüfung der Ergebnisse in einem größeren Maßstab bezüglich der NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>- und KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelzen mit und ohne LaCl<sub>3</sub> als Promotor und die weitere Optimierung des Füllkörper-Konzeptes werden neben den aktuellen ökonomischen Einschätzungen die Effizienz der gegebenen Technologie entscheiden.

## Literaturverzeichnis

- [AC71] J. A. Allen and A. J. Clark. Oxychlorination catalysts. *Rev. Pure Appl. Chem.*, 21:145–66, 1971.
- [AK52] C. W. Arnold and K. Kobe. Thermodynamics of the Deacon process. *Chem. Eng. Prog., Symp. Ser.*, 48(6):293–6, 1952.
- [All62] J. A. Allen. Energetic criteria for oxychlorination catalysts. *J. of App. Chem.*, 12(9):406–12, 1962.
- [AM11] A. Amrute and C. Mondelli. Temporal analysis of products study of HCl oxidation on copper- and ruthenium-based catalysts. *J. Phys. Chem. C*, 115:1056–63, 2011.
- [BB72] J. Boer and D. Bright. The structure of the potassium salt of  $\mu_4$ -oxo-hexa- $\mu$ -chloro-tetra[chlorocuprate(II)],  $K_4Cu_4OCl_{10}$ . *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 28:3436–7, 1972.
- [BF27] W. Biltz and W. Fischer. Über das System Cupro-/Cuprichlorid. *Z. anorg. allg. Chem.*, 166:290–8, 1927.
- [BG11] G. Bergman and A. Gusarov. Thermodynamic properties of individual substances. [www.chem.msu.su/rus/tsiv](http://www.chem.msu.su/rus/tsiv), January 2011.
- [BGBG58] M. Becke-Goehring, K. Buschbeck, and L. Gmelin. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Kupfer Teil B Lieferung 1*, 8. Auflage. Chemie GmbH, Weinheim, 1958.
- [BH93] P. Burns and F. Hawthorne. Tolbachite,  $CuCl_2$ , the first example of  $Cu^{2+}$  octahedrally coordinated by  $Cl^-$ . *Am. Mineral.*, 78:187–9, 1993.
- [BKK77] I. Barin, O. Knacke, and O. Kubaschewski. *Thermochemical properties of inorganic substances*. Springer-Verlag, Berlin, 1977.
- [Brö13] I. N. Brönsted. Studies on chemical affinity. VII. Double salt formation and double decomposition. *Z. phys. Chem.*, 80:206–34, 1913.
- [BS64] A. Beljajew and E. Shemtschushina. *Physikalische Chemie geschmolzener Salze*. VEB Dt. Verl. f. Grundstoffindustrie, Leipzig, 1964.
- [BSØ90] A. Berg, M. Sørli, and H. Øye. Vapours above molten mixtures of  $CuCl_2$ - $KCl$ - $LaCl_3$ . *Z. anorg. allg. Chem.*, 583(1):145–51, 1990.
- [CB89] E. Christensen and R. W. Berg. Copper(I) complex formation in chloride melts. Raman spectroscopic and cryoscopic study. *Polyhedron*, 8(3):325–32, 1989.
- [Cha93] M. Chassevant. About some new double chlorides. *Ann. Chim. Phys.*, 6(30):5–55, 1893.

- [Che97] V. Cherginets. Oxo-acidity in ionic melts. *Russ. Chem. Rev.*, 66(7):597–611, 1997.
- [Chi09] V.N. Chikanov. Structural evolution in binary halide systems with cations in the oxidation state +1. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 54(7):1099–104, 2009.
- [CJD<sup>+</sup>85] M. W. Chase, C. A. Davies Jr., J. R. Downey, D. J. Frurip Jr., R. A. McDonald, and A. N. Syverud. JANAF thermochemical tables (third edition), volume 14 of *J. Phys. Chem. Ref. Data*. J. phys. chem. ref. data edition, 1985.
- [Col69] D. S. Coleman. Phase equilibrium diagrams of the system CuCl-NaCl-PbCl<sub>2</sub>. *Trans. Inst. Min. Metall.*, 78:148–51, 1969.
- [CP01] P. Chartrand and A. Pelton. Thermodynamic evaluation and optimization of the LiCl-NaCl-KCl-RbCl-CsCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> system using the modified quasi-chemical model. *Metall. Trans. A*, 32A:1361–83, 2001.
- [Dan81] P. Dantzer. Thermodynamics of mixing of binary liquid mixtures. Copper(I) halides-alkali halides. *J. Phys. Chem.*, 85:724–7, 1981.
- [Dan06] V. Danek. Physico-chemical analysis of molten electrolytes, 1st edition. Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [Dea72] H. Deacon. XXIX.—On Deacon’s method of obtaining chlorine, as illustrating some principles of chemical dynamics. *J. Chem. Soc.*, 25:725–67, 1872.
- [Dea75] H. Deacon. Improvement in manufacture of chlorine. US Patent 165802, 1875.
- [Del59] G. Delarue. Oxidation électrochimique des ions HO<sup>−</sup> et O<sup>−2</sup> dans l’eutectique LiCl-KCl fondu. *J. of Electroanal. Chem.*, 1:13–25, 1959.
- [DJ66] E. Dönges and H. Janson. Senkung der Stromkosten der Salzsäure-Elektrolyse. *Chemie Ing. Techn.*, 38(4):443–5, 1966.
- [DJ72] K.F. Denning and K.E. Johnson. Chronopotentiometry of copper(I), silver(I) and gold(I) ions in molten KCl. *Electrochim. Acta*, 17(2):247–50, 1972.
- [EH90] G. Eriksson and K. Hack. ChemSage - A computer program for the calculation of complex chemical equilibria. *Metall. Trans. B*, 21(6):1013–23, 1990.
- [EHP97] G. Eriksson, K. Hack, and S. Petersen. ChemApp - A programmable thermodynamic calculation interface. *Werkstoffwoche ’96, Symposium 8 Simulation, Modellierung, Informationssysteme*. DGM Informationsgesellschaft, Frankfurt, 1997.
- [Eph17] F. Ephraim. The nature of subsidiary valencies. XV. Polyhalides. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 50(1):1069–88, 1917.
- [EPK<sup>+</sup>98] G. Eriksson, M. Philipps, E. Königsberger, S. Saxena, and P. Shi. Handbook (GTT-ChemSage 4.0.1), 1998.
- [EW65] W. Engel and F. Wattimena. Process for the production of chlorine. US Patent 3210158 A, 1965.

- [Fed84] S. A. Fedotov. Large fissure eruptions: their theory. Mechanism of the Tolbachik eruption. Nauka, 16:537–75, 1984.
- [Fer81] M. J. Ferrante. privat, s.d. Pankratz L.B., Thermodynamic properties of halides, Bull. - U. S. Dep. Inter., Bur. Mines, 674, 1981.
- [FG48] C. Fontana and E. Gorin. Chlorination of methane with copper chloride melts (rate of chlorination). Ind. Eng. Chem., 40(11):2128–34, 1948.
- [FG52a] C. Fontana and E. Gorin. Chlorination of methane with copper chloride melts (ternary system cuprous chloride-cupric chloride-potassium chloride and its equilibrium chlorine pressures). Ind. Eng. Chem., 44(2):363–8, 1952.
- [FG52b] C. Fontana and E. Gorin. Kinetics of oxygen absorption by the melt. Ind. Eng. Chem., 44(2):373–8, 1952.
- [FG52c] C. Fontana and E. Gorin. Oxygen equilibrium pressures and oxide solubility in the melt. Ind. Eng. Chem., 44(2):369–72, 1952.
- [FLT10] S. Ferrandon, M. Lewis, and D. Tatterson. Hydrogen production by the Cu–Cl thermochemical cycle: Investigation of the key step of hydrolysing  $\text{CuCl}_2$  to  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  and HCl using a spray reactor. Int. J. Hydrogen Energy, 35:992–1000, 2010.
- [Gia83] Z. Giazitzoglou. Bestimmung der thermodynamischen Exzessfunktionen des flüssigen ternären Systems CuCl, KCl, LiCl aus EMK-Messungen. Electrochim. Acta, 28(4):491–4, 1983.
- [Gor47] E. Gorin. Chlorine manufacture. US Patent 2418930, 1947.
- [HB95] M. Hisham and S. Benson. Thermochemistry of the Deacon process. J. Phys. Chem., 99:6194–8, 1995.
- [HG64] R. R. Hammer and N. W. Gregory. Vaporization reactions in the copper chloride-chlorine system. J. Phys. Chem., 68(11):3229–33, 1964.
- [IK89] H. Itoh and Y. Kono. Production process of chlorine. US Patent 4803065A, 1989.
- [Ito88] H. Itoh. Production process of chlorine. US Patent 4774070, 1988.
- [Jan67] G. Janz. Molten salts handbook. Academic Press, New York, 1967.
- [Jan75] G. Janz. Molten salts: Chlorides and mixtures. J. Phys. Chem. Ref. Data, 4(4):871–1178, 1975.
- [Jan88] G. Janz. Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance and viscosity data, volume 17(2). J. Phys. Chem. Ref. Data, 1988.
- [JB82] G. Janz and N. Bansal. Molten Salts: Chlorides and mixtures. J. Phys. Chem. Ref. Data, 11(3):505–693, 1982.
- [JM11] Perez-Ramirez J. and C. Mondelli. Sustainable chlorine recycling via catalysed HCl oxidation: from fundamentals to implementation. Ener. Env. Sci., 4:4787–99, 2011.
- [KA74] Ju. Karjakin and I. Angelov. Pure chemical substances. Chimija, 1974.

- [Ken75] C. N. Kenney. Molten salt catalysis of gas reactions. *Catal. Rev.*, 11(1):197–224, 1975.
- [Ken78] C. N. Kenney. Liquid-supported catalysts. *Chem. React. Eng. Rev., Symp. Ser. (Houston)*, Ser., 72:37–55, 1978.
- [KFB02] S. Krivovichev, S. Filatov, and P. Burns. The cuprite-like framework of  $\text{OCu}_4$  tetrahedra in the crystal structure of synthetic melanothallite,  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ , and its negative thermal expansion. *Can. Mineral.*, 40:1185–90, 2002.
- [KK66] N. Korgukov and Ju. Kabonin. Melting diagrams of the  $\text{FeCl}_2$ - $\text{CuCl}_2$  and  $\text{CoCl}_2$ - $\text{CuCl}_2$  systems. *Vestn. MGU, Ser. Chim.*, 2:66–8, 1966.
- [KK84a] I. Kurlyandskaya and T. Kudryavtseva. Mechanism and kinetics of the oxidation of hydrogen chloride in the presence of copper-containing salt catalysts. I. Reaktion of hydrogen chloride, oxygen, and chlorine with the salt systems copper(II) chloride-potassium chloride and copper(I) chloride-potassium chloride on supports. *Kinet. Katal.*, 25(3):598–602, 1984.
- [KK84b] I. Kurlyandskaya and T. Kudryavtseva. Mechanism and kinetics of the oxidation of hydrogen chloride in the presence of copper-containing salt catalysts. II. Reaktion of hydrogen chloride, oxygen, and chlorine with the salt systems copper(II) chloride-potassium chloride and copper(I) chloride-potassium chloride on supports. *Kinet. Katal.*, 25(3):603–5, 1984.
- [Kor14] E. Korreng. Crystallographic and thermal investigations of alkali chlorides and chlorides of divalent metals. *N. Jb. Min. Beilagebd.*, 37:50–123, 1914.
- [Kor31a] A. E. Korvezee. L'équilibre  $\text{HCl} + \text{O}_2 = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 50(12):1092–9, 1931.
- [Kor31b] A. E. Korvezee. Quelques recherches sur le système  $\text{CuCl}$ - $\text{Cl}_2$ . *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 50(6):505–12, 1931.
- [KOS07] K. Kawashima, H. Okabe, and K. Suzuki. Antiferromagnetic ordering in  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  studied by the muon spin rotation/relaxation technique. *J. Phys.: Condens. Matter*, 19:1–5, 2007.
- [Kru38] J. Krustinsons. Thermal dissociation of certain chlorides. Cupric chloride, palladous chloride and platinic chloride. *Z. Elektrochem.*, 44:537–9, 1938.
- [Kut97] N. Kutaish. Thermal analysis of calcium oxalate samples obtained by various preparative routes. *Thermochim. Acta*, 297:131–7, 1997.
- [LB60] H. Laitinen and B. Bhatia. Electrochemical study of metallic oxides in fused lithium chloride-potassium chloride eutectic. *J. of the Electrochem. Soc.*, 107(8):705–10, 1960.
- [Lew06] G. N. Lewis. Equilibrium in the Deacon process. *J. Am. Chem. Soc.*, 28(10):1380–95, 1906.
- [Lew09] M. Lewis. R&D status for the Cu-Cl thermochemical cycle. Argonne National Laboratory, 2009.
- [Lud10] S. Ludwig. Untersuchung von Kupferoxiden und Kupferchloriden. Master's thesis, TU-BAF, 2010.

- [Mai25] C. G. Maier. Vapor pressures of the common metallic chlorides and a static method for high temperatures. Technical paper (United States. Bureau of Mines). 1925.
- [Mar74] B. Markov. Thermodynamic of molten salt mixtures. Naukova Dumka, 1974.
- [MC98] W. Malcolm and Jr. Chase. NIST-JANAF Thermochemical tables. Phys. and Chem. Ref. Data, 9, 1998.
- [MG74] P. Mirabel and J. Guion. Application des cellules a membrane de verre. J. de Chim. Phys., 71(8):1499–504, 1974.
- [ML71] P. Mirabel and M. Louis. Determination of the liquidus curves of copper(I) chloride-potassium chloride and copper(I) chloride-rubidium chloride systems. C. R. Acad. Sci. Paris, 272(8):534–7, 1971.
- [MMTB99] M. Mortensen, R. Minet, T. Tsotsis, and S. Benson. The development of a dual fluidized-bed reactor system for the conversion of hydrogen chloride to chlorine. Chem. Eng. Sci., 54:2131–9, 1999.
- [Mon11] C. Mondelli. Shaped  $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  catalyst for large-scale stable  $\text{Cl}_2$  production by  $\text{HCl}$  oxidation. Chem. Cat. Chem., 3:657–60, 2011.
- [MS83] V. Mireev and V. Safonov. Interaction of aluminum chloride with copper dichloride. Zh. Neorg. Khim., 28(3):807–8, 1983.
- [NFK11] A. Nixon, M. Ferrandon, and M. Kaye. Thermochemical production of hydrogen. J. Therm. Anal. Calorim., pages 1–11, 2011.
- [NU88] A. K. Nanda and D. L. Ulrichson. The kinetics of the reverse Deacon reaction. Int. J. Hydrogen Energy, 13(2):67–76, 1988.
- [NW99] U. Niesen and O. Watzenberger. Periodic operation of the Deacon process. Chem. Eng. Sci., 54:2619–26, 1999.
- [Obl69] A. Oblad. The KEL-Chlor process. Ind. Eng. Chem., 61(7):23–6, 1969.
- [OF61] H. R. Oswald and W. Feitknecht. Über die Hydroxidchloride  $\text{Me}(\text{OH})\text{Cl}$ . ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sn}$ ). Helv. Chim. Acta, 44(3):847–58, 1961.
- [ØFØ78] H. Øye, T. Foosnaes, and T. Østvold. Calculation of charge asymmetric additive ternary phase diagrams with and without compound formation. Acta Chem. Scand., Ser. A, 32:973–87, 1978.
- [Pan84] L. Pankratz. Thermodynamic properties of halides. Bull. - U. S. Dep. Inter., Bur. Mines, 677, 1984.
- [Par08] T. Parry. I. Thermodynamics and magnetism of  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ ; II. Repairs to microcalorimeter. PhD thesis, Brigham Young University, Dezember 2008.
- [PDP09] O. Polyachenok, E. Dudkina, and L. Polyachenok. Thermal stability and thermodynamics of copper(II) chloride dihydrate. J. Chem. Thermodynamics, 41:74–9, 2009.
- [Pel88] A. Pelton. A database and sublattice model for molten salts. CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., 12(2):127–42, 1988.



- [Pie65] E. Pietsch. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Kupfer Teil B Lieferung 3 , 8. Auflage. Chemie GmbH, Weinheim, 1965.
- [PK71] G. Papatheodorou and O. Kleppa. Enthalpies of mixing in the liquid mixtures of the alkali chlorides with  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  and  $\text{CoCl}_2$ . J. inorg. nucl. Chem., 33(5):1249–78, 1971.
- [PMBT94] H. Pan, R. Minet, S. Benson, and T. Tsotsis. Process for converting hydrogen chloride to chlorine. Ind. Eng. Chem. Res., 33:2996–3003, 1994.
- [PVC84] S. Pinchuk, V. Vlasenko, and V. Chernobrivets. Kinetics of the oxidation of hydrogen chloride under conditions of the oxidative chlorination of methane in the presence of a spinel copper-chromium catalyst. Ukr. Khim. Zh., 50(1):33–8, 1984.
- [QD63] J. Quant and J. Dam. The Shell chlorine process. Chem. Eng. J. (Loughborough, Engl.), pages 224–32, 1963.
- [RK48] O. Redlich and A. Kister. Thermodynamics of nonelectrolytic solutions. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. Ind. Eng. Chem., 40:435–8, 1948.
- [RK67] D. M. Ruthven and C. N. Kenney. The kinetics of oxygen absorption in molten salts containing cuprous chloride. Chem. Eng. Sci., 22(12):1561–70, 1967.
- [RK68a] D. M. Ruthven and C. N. Kenney. Equilibrium chlorine pressures over cupric chloride melts. J. inorg. nucl. Chem., 30:931–44, 1968.
- [RK68b] D. M. Ruthven and C. N. Kenney. The kinetics of the oxidation of hydrogen chloride over molten salt catalysts. Chem. Eng. Sci., 23:981–90, 1968.
- [RP68] E. Rapoport and C. Pistorius. Phase diagrams of the cuprous halides to high pressures. Phys. Rev., 172(3):838–47, 1968.
- [RS69a] P. Ramamurthy and E. Secco. Addendum: Studies on metal hydroxy compounds. VHHH. Heats of decomposition of twelve copper halide derivative. Can. J. Chem., 47:2303–4, 1969.
- [RS69b] P. Ramamurthy and E. Secco. Studies on metal hydroxy compounds. IX. Kinetics of thermal decomposition of twelve copper halide derivatives. Can. J. Chem., 47:3915–8, 1969.
- [RS69c] P. Ramamurthy and E. Secco. Studies on metal hydroxy compounds. VII. Thermal analyses of copper derivatives. Can. J. Chem., 47:2185–90, 1969.
- [Rul46] K.C. Rule. Experimental production of chlorine by oxidation of hydrogen chloride: I.G. Farben Industrie, Oppau. FIAT final report. B.I.O.S. Information Section, 1946.
- [San11] C. Sandonnini. Thermal analysis of the system cuprous chloride-cupric chloride. Atti del Real. Inst. Ven. di Sci., Let. ed Arti., 71:553–9, 1911.
- [San14] C. Sandonnini. Thermal analysis of binary mixtures of chlorides of monovalent and divalent metals. Gazz. Chim. Ital., 44(1):290–386, 1914.
- [SC02] M. Yu. Skripkin and L. V. Chernykh. Effect of alkali metal chlorides on the solubility in ternary water salt systems containing copper monochloride. Russ. J. Appl. Chem., 75(7):1051–54, 2002.

- [SFV92] T. F. Semenova, S. K. Filatov, and L. P. Vergasova. Phase transformation and thermal deformation of the new mineral ponomarevite  $K_4Cu_4OCl_{10}$ . *Mineral. Zh.*, 14(4):94–100, 1992.
- [SGSM78] V. I. Skudaev, P. P. Gerzen, A. B. Solomonov, and A. I. Morozovskii. Kinetics of the oxidation of cuprous chloride with oxygen in the zinc chloride-cuprous chloride melt. *Kinet. Katal.*, 19(6):1448–52, 1978.
- [SH70] W. M. Sachtler and J. N. Helle. Thermodynamic investigation of Deacon-type catalysts. In *Chemisorption and catalysis*, pages 31–45, 1970.
- [SI88] P.S. Shapkin and L.A. Ivanova. Thermographic investigation of lithium chloride-cesium chloride-cuprous chloride. *Vestn. Leningr. Univ., Seriya 4: Fizika, Khimiya*(1):93–94, 1988.
- [SL72] J. Sharkey and S. Lewin. Thermochemical properties of the copper(II) hydroxychlorides. *Thermochim. Acta*, 3:189–201, 1972.
- [SLB04] M. Serban, M. Lewis, and J. Basco. Kinetic study of the hydrogen and oxygen production reactions in the copper-chloride thermochemical cycle. *AIChE Spring Natl. Meet., Conf. Proc.*, 2004.
- [SM85] V. Safonov and V. Mireev. Cuprous chloride-cupric chloride-lead dichloride(tellurium tetrachloride, zinc chloride) system. *Zh. Neorg. Khim.*, 30(9):2372–5, 1985.
- [SM98] N. Saunders and A. Miodownik. *CALPHAD (Calculation of phase diagrams): A comprehensive guide*. Elsevier, 1998.
- [SMYB03] P. Yu. Shevelin, N. G. Molchanova, A. N. Yolshin, and N. N. Batalov. Electron transfer in an electron-ion molten mixture of  $CuCl-CuCl_2-MeCl$  ( $Me = Li, Na, K, Cs$ ). *Electrochim. Acta*, 48:1385–94, 2003.
- [SO54] S. A. Shchukarev and M. A. Oranskaya. The thermal stability of copper halides. *J. Gen. Chem. USSR*, 24:1926–35, 1954.
- [Sør78] M. Sørli. Conversion of hydrocarbons in molten salts. PhD thesis, Univ. of Trondheim, 1978.
- [SP87] J. Sangster and A. Pelton. Phase diagrams and thermodynamic properties of the 70 binary alkali halide systems having common ions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16(3):509–61, 1987.
- [SSV11] T. Shatalova, O. Shlyachtin, and E. Varyaeva. *Thermal analysis methods*. Moscow, 2011.
- [sTHØ78] S. Sutak shuto Trivijitkasem, B. Holm, and H. Øye. The phase diagram  $CuCl_2-LiCl-KCl$ . *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 32:969–72, 1978.
- [TB91] R. Tomkins and N. Bansal. Gases in molten salts. IUPAC, solubility data series 45/46 edition, 1991.
- [TG79] A. Timchenko and A. Gorodickii. Thermoelectric properties of molten salt mixtures of copper(II) chloride with alkali metal chlorides. *Ukr. Khim. Zh.*, 45(5):473–4, 1979.
- [Tim78] A. Timchenko. Mechanism of the cathodic process in copper(II) chloride melts. *Ukr. Khim. Zh.*, 14(7):768–70, 1978.

- [Tim83] A. Timchenko. Effect of temperature on dissociation of molten salt mixtures based on copper(II) chloride. *Ukr. Khim. Zh.*, 49(1):14–6, 1983.
- [Tim84] A. Timchenko. Reaction diffusion coefficient of chlorine in copper(I) chloride melts. *Ukr. Khim. Zh.*, 50(2):176–9, 1984.
- [TKG36] D. N. Tarasenkov and L. L. Kljachko-Guvich. Vapor pressures of the binary mixtures  $\text{PbCl}_2 + \text{CuCl}_2$  and  $\text{ZnCl}_2 + \text{CuCl}_2$  in an atmosphere of chlorine. *J. Gen. Chem. USSR*, 6:305–10, 1936.
- [TR05] S. Takuya and M. Reiyo. The phase equilibrium between  $\text{NaCl-KCl-FeCl}_2$  and  $\text{NaCl-KCl-CuCl}$  series compounds. *Curr. Adv. Mat. Proc.*, 18(4):1037, 2005.
- [Tso74] C. Tsonopoulos. An empirical correlation of second virial coefficients. *AIChE J.*, 20(2):263–72, 1974.
- [VBB81a] S. V. Volkov, N. Burjak, and O. Babushkina. Study of electronic absorption spectra and copper(II) coordination in a crystal and a melt of copper(II) chloride. *Zh. Neorg. Khim.*, 26(8):2026–30, 1981.
- [VBB81b] S. V. Volkov, N. Burjak, and O. Babushkina. Study of electronic absorption spectra and copper(II) coordination in a crystal and a melt of copper(II) chloride. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 26(8):2026–30, 1981.
- [Ver13] V.D.I.G.V. Verein deutscher Ingenieure. *VDI-Wärmeatlas*. 2013.
- [VKZ78] I. Vasil’kova, I. Kozhina, and G. Zagolovich. Study of phase diagrams of the sodium chloride-potassium (rubidium or cesium) chloride-copper(I) chloride ternary system. I. Thermal analysis and x-ray diffraction study of the sodium chloride-potassium chloride-copper(I) chloride system. *Vestn. Leningr. Univ.*, 4:138–40, 1978.
- [VS70] M. Vorobei and O. Skiba. Reaction of cupric chloride with sodium, potassium, and uranyl chlorides in the sodium chloride-cupric chloride, potassium chloride-cupric chloride, uranyl chloride-cupric chloride systems. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 15(5):1414–7, 1970.
- [Was03] E.W. Washburn. *International critical tables of numerical data, Physics, Chemistry and technology* (1st electronic edition). Knovel, 2003.
- [Wea76] R.C. Weast. *CRC handbook of chemistry and physics*. Chemical Rubber Co., Ohio, 57th ed. edition, 1976.
- [Wel70] W. Weldon. Process for manufacture of chlorine. *Chem. News*, 22:145, 1870.
- [Wil12] F.D. Wilde. *National field manual for the collection of water-quality data. U.S. geological survey techniques of water-resources investigations, book 9, chap. A6*. USGS, 2012.
- [WK06] A. Wojakowskaja and E. Krzyzak. Factors affecting the general shape of the phase diagram and compound formation in the binary copper(I) halide-alkali-metal halide systems. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 83(3):597–601, 2006.
- [Zac90] A. Zacharov. *Zustandsdiagramme von binären und ternären Systemen*. Metallurgija, Moskva, 1990.

- [ZC87] K. Zurowski and Z. Czarny. DTA analysis of the system  $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$ . J. Therm. Anal., 32:1387–92, 1987.
- [Zur92] K. Zurowski. Observations on the solid system  $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$  in the temperature range 293–673 K. J. Therm. Anal., 38:2369–75, 1992.
- [Zur95a] K. Zurowski. Reproducibility of phase changes in the system  $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$ . J. Therm. Anal., 45:437–45, 1995.
- [Zur95b] K. Zurowski. Some aspects of the phase changes of the  $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$ . J. Therm. Anal., 44:197–204, 1995.

## Anhang

### A.1 Thermodynamische Standard-Daten

Die aus Literatur verfügbaren Daten  $\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\circ$ ,  $S_{25^\circ\text{C}}^\circ$ ,  $C_{p,T}^\circ$  für die beim Deacon-Prozess beteiligten reinen Stoffe (Gase, Alkalimetallchloride, Cu-Verbindungen) sind in Tabelle A(T).1 zusammengestellt.

Tabelle A(T).1: Thermodynamische Standard-Daten zu den Tabellen 2.2 und 2.3 [BKK77, BG11, MC98, Par08]

Salz	T, K	$\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\circ$ , J/mol	$S_{25^\circ\text{C}}^\circ$ , J/mol/K	$C_{p,T}^\circ = pr_1 + pr_2 \cdot T + pr_3 \cdot T^{-2}$ , J/mol/K	$pr_1$	$pr_2$	$pr_3$	$\Delta_{\text{trans.}} H^\circ (\Delta_{\text{Fp.}} H^\circ)$ , J/mol
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ [BKK77]	298 - 1100	-241,826	188.96		28.21	$1.291 \cdot 10^{-2}$	$1.365 \cdot 10^5$	
$\text{HCl}_{(g)}$ [BKK77]	298 - 1100	-92,312	186.90		27.40	$3.802 \cdot 10^{-3}$	$5.285 \cdot 10^4$	
$\text{O}_{2(g)}$ [BKK77]	298 - 1100	0.0	205.15		28.33	$6.548 \cdot 10^{-3}$	$-8.321 \cdot 10^4$	
$\text{Cl}_{2(g)}$ [BKK77]	298 - 1100	0.0	223.12		36.63	$1.115 \cdot 10^{-3}$	$-2.723 \cdot 10^5$	
$\text{CuCl}_{(s)}$ [BG11]	298 - 685	-137,000	87.74		38.21	$3.832 \cdot 10^{-2}$	$2.596 \cdot 10^5$	6,500
-  - [BG11]	685 - 696				79.00	-	-	(7,080)
$\text{CuCl}_{(l)}$ [BG11, Pan84]	400 - 1100	-136,950	72.13		29.32	$1.482 \cdot 10^{-2}$	$1.166 \cdot 10^7$	
$\text{CuCl}_{2(s)}$ [BG11]	298 - 658	-217,900	108.07		78.89	$5.732 \cdot 10^{-3}$	$-7.749 \cdot 10^5$	700
-  - [BG11]	658 - 748				82.40	-	-	-
-  - [BG11]	748 - 871				82.40	-	-	(14,966)
$\text{CuCl}_{2(l)}$ [BG11]	871 - 1100	-214,005	103.243		100	-	-	
$\text{CuO}_{(s)}$ [MC98]	298 - 1100	-156,060	42.593		48.59	$7.427 \cdot 10^{-3}$	$-7.613 \cdot 10^5$	
$\text{Cu}_2\text{OCl}_{2(s)}$ [Par08]	298 - 770	-384,700	154.352		129.76	$7.772 \cdot 10^{-3}$	$-1.608 \cdot 10^6$	

## A.2 Thermodynamische Daten für das Modell LiCl-NaCl-KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO-H<sub>2</sub>O-HCl-O<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>

### Reine Stoffe

Die im Modell verwendeten thermodynamischen Daten für reine Substanzen  $\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\circ$ ,  $S_{25^\circ\text{C}}^\circ$ ,  $C_{p,T}^\circ$  sind in Tabellen A(T).2, A(T).3, A(T).4 und A(T).5 zusammengestellt.

Tabelle A(T).2: Thermodynamische Charakteristik der Gase H<sub>2</sub>O, HCl, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Ar und der Salze im Gaszustand aus dem Modell dieser Arbeit [BKK77]

Gas	T, K	$\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\circ$ , J/mol	$S_{25^\circ\text{C}}^\circ$ , J/mol/K	$C_{p,T}^\circ = pr_1 + pr_2 \cdot T + pr_3 \cdot T^2 + pr_4 \cdot T^{-2}$ , J/mol/K			
				pr <sub>1</sub>	pr <sub>2</sub>	pr <sub>3</sub>	pr <sub>4</sub>
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> [BKK77]	298 - 1100	-241,826	188.96	28.21	$1.291 \cdot 10^{-2}$	$1.365 \cdot 10^5$	-
HCl <sub>(g)</sub> [BKK77]	298 - 1100	-92,312	186.90	27.40	$3.802 \cdot 10^{-3}$	$5.285 \cdot 10^4$	-
O <sub>2(g)</sub> [BKK77]	298 - 1100	0.0	205.15	28.33	$6.548 \cdot 10^{-3}$	$-8.321 \cdot 10^4$	-
Cl <sub>2(g)</sub> [BKK77]	298 - 1100	0.0	223.12	36.63	$1.115 \cdot 10^{-3}$	$-2.723 \cdot 10^5$	-
Ar <sub>(g)</sub> [BKK77]	298 - 1100	0.0	154.85	20.79	-	-	-
LiCl <sub>(g)</sub> [BKK77]	298 - 1100	-195,719	212.92	34.56	$5.246 \cdot 10^{-3}$	$-2.128 \cdot 10^{-6}$	$-2.400 \cdot 10^5$
Li <sub>2</sub> Cl <sub>2(g)</sub> [BKK77]	298 - 1100	-598,546	288.78	82.60	$2.855 \cdot 10^{-4}$	-	$-9.414 \cdot 10^5$
KCl <sub>(g)</sub> [BKK77]	298 - 1100	-214,681	239.10	37.15	$9.498 \cdot 10^{-4}$	-	$-8.410 \cdot 10^4$
K <sub>2</sub> Cl <sub>2(g)</sub> [BKK77]	298 - 1100	-617,642	352.82	83.10	$3.462 \cdot 10^{-5}$	-	$-1.997 \cdot 10^5$
NaCl <sub>(g)</sub> [BKK77]	298 - 1100	-181,418	229.81	37.33	$7.373 \cdot 10^{-4}$	-	$-1.585 \cdot 10^5$
Na <sub>2</sub> Cl <sub>2(g)</sub> [BKK77]	298 - 1100	-566,095	325.63	82.97	$1.428 \cdot 10^{-4}$	-	$-3.762 \cdot 10^5$
Cu <sub>3</sub> Cl <sub>3(g)</sub> [BKK77]	298 - 1100	-246,438	429.52	132.61	$2.597 \cdot 10^{-4}$	-	$-7.330 \cdot 10^5$
Cu <sub>4</sub> Cl <sub>4(g)</sub> [BG11]	298 - 1100	-389,115	518.19	182.23	$5.590 \cdot 10^{-4}$	-	$-9.171 \cdot 10^5$
CuCl <sub>2(g)</sub> [BG11]	298 - 1100	-35,098	288.69	65.47	$-1.818 \cdot 10^{-3}$	-	$-4.735 \cdot 10^5$
Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4(g)</sub> [BG11]	298 - 1100	-220,342	408.94	131.98	$8.547 \cdot 10^{-4}$	-	$-1.044 \cdot 10^6$



Tabelle A(T).3: Thermodynamische Charakteristik von Chloriden und Oxiden der Alkalimetalle aus dem Modell dieser Arbeit [BKK77, CP01]

Salz	T, K	$\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\circ$ , J/mol	$S_{25^\circ\text{C}}^\circ$ , J/mol/K	$C_{p,T}^\circ = pr_1 + pr_2 \cdot T + pr_3 \cdot T^{-2}$ , J/mol/K	$pr_2$	$pr_3$	$(\Delta_{\text{Fp}} H^\circ)$ , J/mol
LiCl <sub>(s)</sub> [CP01]	298 - 883	-408,266	59.30	41.42	$2.340 \cdot 10^{-2}$	-	(19,832)
LiCl <sub>(l)</sub> [CP01]	883 - 1100	-395,776	66.28	73.38	$-9.473 \cdot 10^{-3}$	-	
Li <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> [BKK77]	298 - 1100	-598,730	37.89	64.51	$2.294 \cdot 10^{-2}$	$-1.537 \cdot 10^6$	(58,576)
Li <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> [BKK77]	1843 - 2000	-563,596	30.33	100.42	-	-	
NaCl <sub>(s)</sub> [CP01]	298 - 1074	-411,119	72.13	45.94	$1.632 \cdot 10^{-2}$	-	(28,159)
NaCl <sub>(l)</sub> [CP01]	1074 - 1100	-394,956	76.08	77.76	$-7.531 \cdot 10^{-3}$	-	
Na <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> [BKK77]	298 - 1100	-417,982	75.04	75.84	$2.091 \cdot 10^{-2}$	$-1.181 \cdot 10^6$	(47,698)
Na <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> [BKK77]	1405 - 2000	-372,794	91.69	104.60	-	-	
KCl <sub>(s)</sub> [CP01]	298 - 1044	-436,684	82.55	40.02	$2.547 \cdot 10^{-2}$	$3.648 \cdot 10^5$	(26,284)
KCl <sub>(l)</sub> [CP01]	1044 - 1100	-421,825	86.52	73.60	-	-	
K <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> [BKK77]	298 - 1013	-361,498	102.01	75.98	$1.710 \cdot 10^{-2}$	$-5.937 \cdot 10^5$	(27,200)
K <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> [BKK77]	1013 - 2000	-349,873	100.07	107.00	-	-	

Tabelle A(T).4: Thermodynamische Charakteristik von kupferhaltigen Salzen, Oxiden und Hydroxidchlorid aus dem Modell dieser Arbeit [BG11, Pan84, RS69a]

Salz	T, K	$\Delta_f H_{25^\circ C}^\circ$ , J/mol	$S_{25^\circ C}^\circ$ , J/mol/K	$C_{p,T}^\circ = pr_1 + pr_2 \cdot T + pr_3 \cdot T^2$ , J/mol/K	$\Delta_{trans.} H^\circ (\Delta_{Fp}, H^\circ)$ , J/mol
$CuCl_{(s)}$ [BG11, Pan84]	298 - 685	-137,000	87.74	$3.832 \cdot 10^{-2}$	$6,500$
-  - [BG11, Pan84]	685 - 696			-	(7,080)
$CuCl_{(l)}$ [BG11, Pan84]	400 - 1100	-136,950	72.13	$1.482 \cdot 10^{-2}$	$1.166 \cdot 10^7$
$Cu_2O_{(s)}$ [BG11]	298 - 1100	-170,600	92.55	$1.758 \cdot 10^{-2}$	$(64,770)$
$Cu_2O_{(l)}$ [BG11]	1517 - 2000	-115,682	96.09	-	-
$CuCl_{2(s)}$ [BG11]	298 - 658	-217,900	108.07	$5.732 \cdot 10^{-3}$	700
-  - [BG11]	658 - 748			-	-
-  - [BG11]	748 - 919			-	(53,666)
$CuCl_{2(l)}$	400 - 1100	-179,325	137.76	-	-
$CuCl_2 \cdot H_2O_{(s)}$ [PDP09]	298 - 395	-820,000	195.30	-	-
$CuO_{(s)}$ [BG11]	298 - 1100	-155,800	42.74	$7.200 \cdot 10^{-3}$	$(49,043)$
$CuO_{(l)}$ [BG11]	1500 - 2000	-123,160	50.27	-	-
$Cu(OH)Cl_{(s)}$ [RS69a]	298 - 545	-348,787	99.32	$8.627 \cdot 10^{-3}$	$-1.331 \cdot 10^6$
$Cu(OH)_{2(s)}$ [BG11]	298 - 322	-445,000	80.50	$1.152 \cdot 10^{-2}$	$-1.886 \cdot 10^6$
-  - [BG11]	322 - 1000			$1.152 \cdot 10^{-2}$	$-1.886 \cdot 10^6$

unterstrichene Werte wurden mittels Optimierung der indirekten experimentellen Daten gelöst

Tabelle A(T).5: Thermodynamische Charakteristik von kupferhaltigen Doppelsalzen und Oxidchloriden aus dem Modell dieser Arbeit [Brö13, Pie65, Par08]

Salz	T, K	$\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\oplus$ , J/mol	$S_{25^\circ\text{C}}^\oplus$ , J/mol/K	$C_{p,T}^\oplus = pr_1 + pr_2 \cdot T + pr_3 \cdot T^{-2}$ , J/mol/K	$pr_1$	$pr_2$	$pr_3$
$(\text{LiCuCl}_3(\text{s}))^\dagger$	298 - 660	-632,423	<u>158.00</u>	<u>120.31</u>	<u>2.913</u> · 10 <sup>-2</sup>		-7.749 · 10 <sup>5</sup>
$\text{K}_2\text{CuCl}_3(\text{s})$ [Brö13]	298 - 520	-1,017,730	<u>246.80</u>	<u>122.38</u>	<u>8.925</u> · 10 <sup>-2</sup>		9.893 · 10 <sup>5</sup>
$\text{KCuCl}_3(\text{s})$ [Pie65]	298 - 650	-673,790	<u>180.53</u>	<u>125.00</u>	<u>3.120</u> · 10 <sup>-2</sup>		-4.101 · 10 <sup>5</sup>
$\text{K}_2\text{CuCl}_4(\text{s})$ [Pie65]	298 - 610	-1,104,280	<u>270.34</u>	<u>195.15</u>	<u>5.667</u> · 10 <sup>-2</sup>		-4.521 · 10 <sup>4</sup>
$\text{Cu}_2\text{OCl}_2(\text{s})$ [Par08]	298 - 770	-384,700	<u>145.40</u>	<u>123.23</u>	<u>7.772</u> · 10 <sup>-3</sup>		-1.608 · 10 <sup>6</sup>
$\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}(\text{s})$	298 - 770	-2,624,189	<u>703.92</u>	<u>448.83</u>	<u>1.232</u> · 10 <sup>-1</sup>		-1.729 · 10 <sup>6</sup>

<sup>†</sup> Existenz von  $\text{LiCuCl}_3$  ist nicht bewiesen

unterstrichene Werte wurden mittels Optimierung der indirekten experimentellen Daten gelöst

## Mischungsmodell für Gasphase (Tsonopoulos-Virialgleichung)

Tabelle A(T).6: Koeffizienten für die Tsonopoulos-Virialgleichung [Tso74] von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Ar}$  nach [Ver13] in dem Modell dieser Arbeit

Gas	$T_c$ , K	$P_c$ , bar	$V_c$ mL/mol	$A_c$
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	647.2	220.6	56.0	0.345
$\text{HCl}_{(g)}$	324.7	83.1	81.0	0.131
$\text{O}_{2(g)}$	154.6	50.4	73.4	0.023
$\text{Cl}_{2(g)}$	417.5	77.9	124.0	0.069
$\text{Ar}_{(g)}$	150.9	49.0	74.5	-0.003

## Mischungsmodell für Salzschnmelze (2-Subgitter Äquivalentbruch Formalismus)

Tabelle A(T).7: Wechselwirkungsparameter der integralen Gibbs-Exzessenergie  $\Delta G^{\text{ex}}$  für das Salzschnmelzenmodell (Gl. 3.20) in dem Modell dieser Arbeit [SP87, Dan81]

i	j	$A_0^{\text{H}}$	$B_0^{\text{S}}$	$A_j^{\text{H}}$	$B_j^{\text{S}}$
LiCl	NaCl	-4,686	0.00	0.00	0.00
LiCl	KCl	17,947	-2.67	377	-4.96
NaCl	KCl	-2,322	0.00	272	0.00
LiCl	CuCl	3,749	<u>1.81</u>	1,220	<u>-2.81</u>
LiCl	$\text{CuCl}_2$	<u>-17,500</u>	<u>12.50</u>	5,500	<u>-2.00</u>
NaCl	CuCl	<u>-8,707</u>	<u>-3.83</u>	4,526	<u>0.00</u>
NaCl	$\text{CuCl}_2$	<u>-47,185</u>	<u>33.54</u>	13,000	<u>-7.00</u>
KCl	CuCl	<u>-24,324</u>	<u>-7.56</u>	<u>-5,684</u>	<u>19.71</u>
KCl	$\text{CuCl}_2$	<u>-91,295</u>	<u>55.00</u>	46,609	<u>-27.00</u>
CuCl	$\text{CuCl}_2$	<u>4,379</u>	<u>-11.28</u>	<u>6,344</u>	<u>-12.15</u>

$A^{\text{H}}$  - J/mol;  $B^{\text{S}}$  - J/mol/K

unterstrichene Werte wurden mittels Optimierung der indirekten experimentellen Daten gelöst

## Mischungsmodell für feste Lösungen (Redlich-Kister-Muggianu polynom Formalismus)

Tabelle A(T).8: Wechselwirkungsparameter der integralen Gibbs-Exzessenergie  $\Delta G^{\text{ex}}$  für feste Lösungen (Gl. 3.22) in dem Modell dieser Arbeit [SP87]

i	j	$A^{\text{H}}, \text{ J/mol}$
LiCl	(NaCl)	9,800
(LiCl)	NaCl	15,000
LiCl	KCl	$>50000^{\dagger}$
NaCl	(KCl)	12,560
(NaCl)	KCl	9,280
LiCl	(CuCl)	<u>17,960</u>
(LiCl)	CuCl	<u>9,830</u>
NaCl	(CuCl)	<u>12,020</u>
(NaCl)	CuCl	<u>10,890</u>
CuCl	(CuCl <sub>2</sub> )	<u>17,000</u>

in Klammern sind die dissoluten Salze  
 unterstrichene Werte wurden mittels  
 Optimierung der indirekten experi-  
 mentellen Daten gelöst

$^{\dagger}$  gibt keine feste Lösung

### A.3 Charakteristika der kupferoxidhaltigen Verbindungen

#### A.3.1 P-XRD- und Raman-Aufnahmen der synthetischen Oxidchloriden

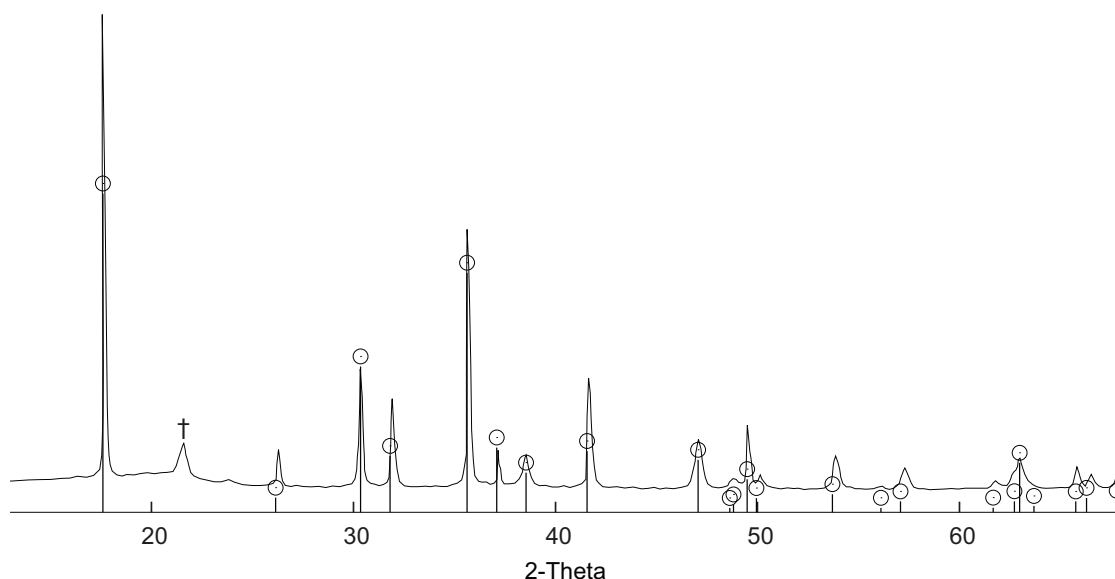


Abbildung A(F).1: P-XRD-Aufnahme des synthetischen  $\text{Cu}_2\text{OCl}_{2(s)}$  unter PE-Folie bei Raumtemperatur (Synthese in § 4.1)

Intensitätsmaxima 5000 CPS

○ -  $\text{Cu}_2\text{OCl}_{2(s)}$  ICCD PDF 00-035-0679, † - PE-Folie (auch breiter Reflex 17...23 2-Theta)

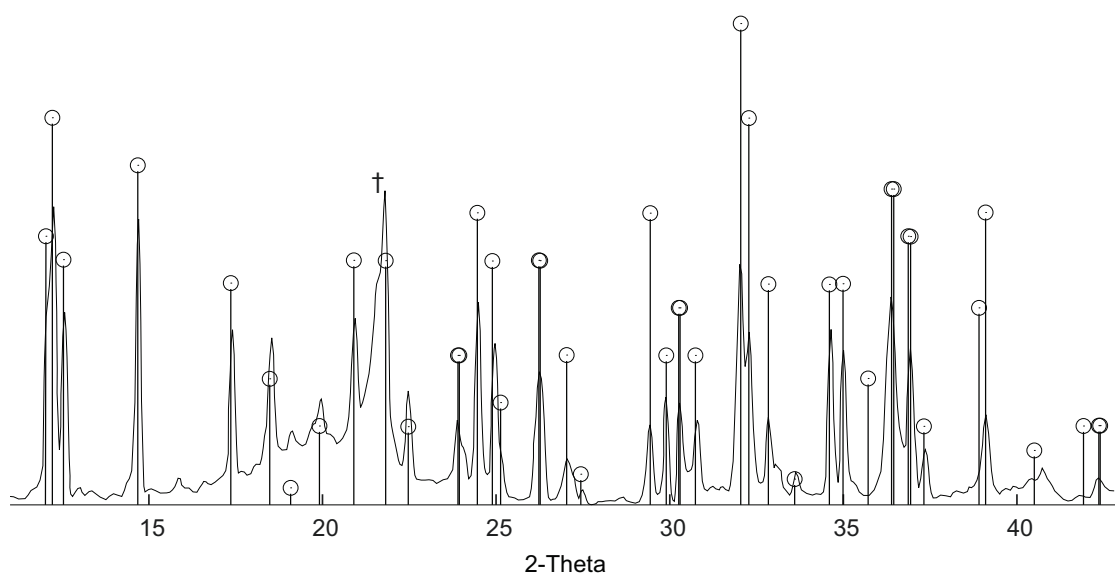


Abbildung A(F).2: P-XRD-Aufnahme des synthetischen  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10(s)}$  unter PE-Folie bei Raumtemperatur (Synthese in § 4.1)

Intensitätsmaxima 900 CPS

○ -  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10(s)}$  ICCD PDF 00-045-1417, † - PE-Folie (auch breiter Reflex 17...23 2-Theta)

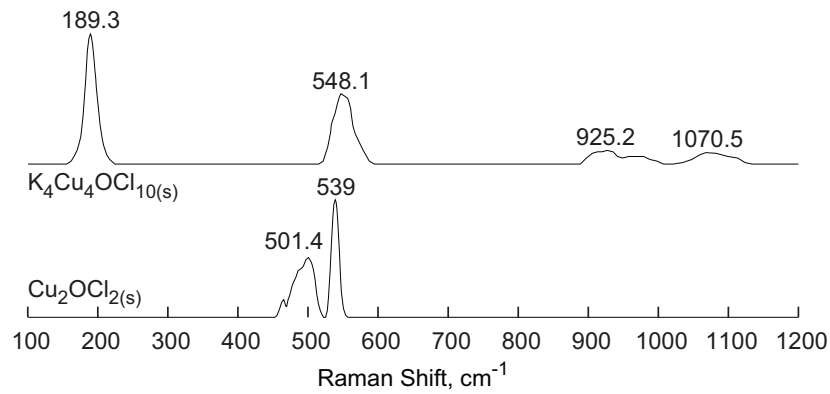


Abbildung A(F).3: Raman-Aufnahmen der synthetischen  $\text{Cu}_2\text{OCl}_{2(\text{s})}$  und  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10(\text{s})}$  bei Raumtemperatur (Synthese in § 4.1)

### A.3.2 $\text{O}_2$ -Titration kupferchlorid-haltiger Schmelze

Tabelle A(T).9: Zeitliche Veränderung des  $\text{O}_2$ -Partialdruckes und berechneten CuO-Pauschalgehaltes bei der stufenweisen  $\text{O}_2$ -Zugabe zu 14.85 g  $\text{CuCl}$ -Schmelze bei 427 °C

Zeit, min	$P_{\text{max}}$ , bar	$P^*$ , bar	CuO, mol %
37	0.036	0.030	0.0028
42	0.06	0.046	0.0084
59	0.071	0.055	0.0154
78	0.088	0.065	0.0257
91	0.088	0.073	0.0323
105	0.108	0.085	0.0426
118	0.117	0.096	0.0524
128	0.124	0.105	0.0613
141	0.147	0.118	0.0745
152	0.154	0.128	0.0867
166	0.167	0.135	0.102
183	0.182	0.141	0.121
197	0.187	0.137	0.144
310	0.199	0.144	0.170
327	0.264	0.143	0.227

$P_{\text{max}}$  - Druck unmittelbar nach der  $\text{O}_2$ -Zugabe  
Zeit wurde als absolute Skala ab Beginn der Messung  
angegeben

Tabelle A(T).10: Zeitliche Veränderung des  $O_2$ -Partialdruckes und berechneten CuO-Pauschalgehaltes bei der stufenweisen  $O_2$ -Zugabe zu 12.00 g KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze (50-25-25 mol %) bei 400 °C

Zeit, min	P <sub>max</sub> , bar	P*, bar	CuO, mol %
11	0.015	0.013	0.0023
12	0.023	0.013	0.014
20	0.026	0.014	0.028
28	0.044	0.015	0.061
38	0.038	0.016	0.086
50	0.106	0.017	0.19
75	0.076	0.019	0.25
93	0.078	0.021	0.32
106	0.092	0.021	0.40
127	0.119	0.023	0.51
150	0.134	0.025	0.64
174	0.148	0.028	0.77
201	0.128	0.031	0.89
226	0.151	0.034	1.04
254	0.152	0.038	1.17
275	0.206	0.038	1.36
308	0.234	0.043	1.58
334	0.166	0.038	1.73
373	0.180	0.038	1.89

P<sub>max</sub> - Druck unmittelbar nach der  $O_2$ -Zugabe  
Zeit wurde als absolute Skala ab Beginn der Messung angegeben



Tabelle A(T).11: Zeitliche Veränderung des O<sub>2</sub>-Partialdruckes und berechneten CuO-Pauschalgehaltes bei der stufenweisen O<sub>2</sub>-Zugabe zur CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze (CuCl<sub>2</sub> 13 mol %, 8.00 g Schmelze) bei 424 °C

Nº	Zeit, h	P, bar	CuO, mol %	Nº	Zeit, h	P, bar	CuO, mol %	Nº	Zeit, h	P, bar	CuO, mol %
1	0.0	0.006	0.000	34	12.0	0.716	0.751	67	39.0	0.038	0.840
2	0.0	0.058	0.000	35	13.0	0.686	0.765	68	41.0	0.039	0.840
3	0.2	0.008	0.000	36	15.0	0.651	0.783	69	45.0	0.041	0.839
4	1.1	0.012	0.000	37	17.0	0.625	0.796	70	47.0	0.042	0.838
5	1.2	↑0.408	0.000	38	19.0	0.602	0.807	71	47.8	0.042	0.838
6	1.2	0.367	0.020	39	21.0	0.582	0.817	72	47.9	0.042	0.838
7	1.3	0.240	0.084	40	23.0	0.560	0.828	73	48.0	↓0.008	0.838
8	1.8	0.085	0.161	41	23.4	0.556	0.830	74	48.0	0.011	0.837
9	1.9	0.076	0.166	42	23.9	0.549	0.834	75	48.0	0.014	0.835
10	2.1	0.057	0.175	43	23.9	↑0.965	0.834	76	48.0	0.016	0.834
11	2.4	0.044	0.182	44	24.1	0.959	0.837	77	48.4	0.025	0.830
12	3.9	0.035	0.187	45	25.3	0.931	0.851	78	49.1	0.031	0.827
13	3.9	↑0.626	0.187	46	25.7	0.925	0.854	79	50.0	0.033	0.826
14	4.8	0.111	0.445	47	26.3	0.912	0.861	80	52.9	0.036	0.824
15	5.1	0.077	0.462	48	26.6	0.907	0.864	81	53.0	0.036	0.824
16	5.3	0.070	0.466	49	26.8	0.905	0.865	82	53.0	↓0.008	0.824
17	5.8	0.059	0.471	50	28.7	0.882	0.876	83	53.0	0.011	0.823
18	6.7	0.050	0.476	51	28.8	0.881	0.877	84	53.2	0.022	0.817
19	6.9	0.049	0.477	52	29.5	0.873	0.881	85	53.3	0.024	0.816
20	6.9	↑0.686	0.477	53	29.5	↓0.010	0.881	86	53.8	0.028	0.814
21	7.0	0.563	0.538	54	29.5	0.019	0.876	87	54.2	0.030	0.813
22	7.3	0.463	0.589	55	29.6	0.043	0.864	88	54.2	↑0.673	0.813
23	7.5	0.409	0.577	56	29.8	0.055	0.858	89	54.2	0.620	0.840
24	8.0	0.354	0.644	57	30.0	0.062	0.855	90	54.4	0.525	0.887
25	9.0	0.293	0.675	58	30.3	0.066	0.853	91	54.8	0.462	0.919
26	10.0	0.249	0.697	59	36.1	0.061	0.855	92	55.1	0.419	0.940
27	10.8	0.224	0.709	60	36.1	0.061	0.855	93	55.6	0.382	0.959
28	11.3	0.209	0.717	61	36.2	↓0.008	0.855	94	55.9	0.371	0.964
29	11.4	0.207	0.718	62	36.2	0.011	0.854	95	58.0	0.333	0.983
30	11.4	↑0.785	0.718	63	36.2	0.012	0.853	96	60.3	0.303	0.998
31	11.5	0.752	0.734	64	36.3	0.021	0.849	97	68.0	0.260	1.020
32	11.5	0.749	0.735	65	37.2	0.036	0.841	98	78.2	0.221	1.039
33	11.6	0.741	0.739	66	37.5	0.037	0.841	99	99.8	0.130	1.085

Zeit wurde als absolute Skala ab Beginn der Messung angegeben

A.3.3 Thermischer Zerfall von  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  und  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ Tabelle A(T).12: Abhängigkeit des Gesamtdruckes (überw.  $\text{O}_2$ ) über  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  im geschlossenen Reagenzglas und resultierendes Zersetzungsgrades  $\alpha_{\text{Cu}_2\text{OCl}_2}$  von der Temperatur und Probereinwaage (2 h Gleichgewichtseinstellung)

Nº	t, °C	P, bar	$\alpha_{\text{Cu}_2\text{OCl}_2}$ , %	Nº	t, °C	P, bar	$\alpha_{\text{Cu}_2\text{OCl}_2}$ , %
1	421.3	0.035	0.7	14	469.2	0.563	10.1
2	422.1	0.030	0.6	15	493.6	2.167	38.1
3	424.0	0.033	0.6	16	496.4	1.315	69.4
4	424.1	0.033	0.6	17	498.9	1.315	69.3
5	431.2	0.058	1.1	18	499.7	1.310	69.0
6	450.3	0.207	3.8	19	499.7	1.312	69.1
7	450.3	0.198	3.6	20	440.4	0.173	1.7
8	451.7	0.153	2.8	21	445.9	0.240	2.3
9	452.9	0.171	3.1	22	450.6	0.283	2.7
10	453.8	0.174	3.2	23	493.7	2.227	20.9
11	456.3	0.234	4.2	24	494.9	2.310	21.6
12	457.5	0.230	4.2	25	495.3	2.358	22.1
13	457.6	0.234	4.2	26	496.5	2.446	22.9

1...15 Versuch I (1.00 g  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ ), 16...19 Versuch II (0.335 g),

20...26 Versuch III (1.86 g)

 $\alpha_{\text{Cu}_2\text{OCl}_2}$  - entspricht der SauerstofffreisetzungTabelle A(T).13: Abhängigkeit des Gesamtdruckes über  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  im geschlossenen Reagenzglas und resultierendes Zersetzungsgrades  $\alpha_{\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}}$  von der Temperatur und Probereinwaage

Nº	t, °C	P, bar	$\alpha_{\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}}$ , %	Nº	t, °C	P, bar	$\alpha_{\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}}$ , %
1	403.9	0.176	2.5	12	406.5	0.15	2.3
2	410.0	0.317	4.5	13	410.7	0.224	3.4
3	411.0	0.369	5.3	14	415.6	0.349	5.4
4	424.6	0.684	9.7	15	420.5	0.513	7.9
5	435.4	1.175	16.5	16	425.4	0.635	9.8
6	441.9	1.824	25.5	17	430.1	0.758	11.6
7	445.0	2.214	30.9	18	434.4	0.907	13.9
8	391.8	0.042	0.6	19	439.1	1.118	17.0
9	395.5	0.057	0.8	20	443.7	1.442	21.9
10	398.7	0.076	1.1	21	448.1	1.877	28.4
11	402.5	0.104	1.6	22	452.0	2.467	37.3

1...7 Versuch I (4.32 g  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ , 3...4 h Gleichgewichtseinstellung)

8...22 Versuch II (4.00 g, Heizrate 0.5 K/min)

 $\alpha_{\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}}$  - entspricht der Sauerstofffreisetzung

### A.3.4 Phasendiagramm KCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO

Die Existenz eines zum Teil nicht bis Cu<sup>+</sup> reduzierten KCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO-Systems ist wegen der sehr hohen O<sub>2</sub>- und Cl<sub>2</sub>-Partialdrücke praktisch unwahrscheinlich. Das Phasendiagramm in Abb. A(F).4 sollte zum Verständnis des K<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub>-bildenden Systems beitragen und kann nur aus rein wissenschaftlichem Interesse betrachtet werden.

Die kennzeichnende Eigenschaft des berechneten KCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO-Systems ist das Vorhandensein des Punktes, der der Verbindung K<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub> (KCl - 50, CuCl<sub>2</sub> - 37.5, CuO - 12.5, mol %) entspricht. Die Isothermen an der KCl-Liquidusfläche in Abbildung A(F).4, a) laufen in dem Punkt, der dem Kupfer(II)-oxid entspricht, zusammen. Diese Fläche sowie die CuCl<sub>2</sub>-Liquidusfläche werden mit den dargestellten Solidusflächen (Abb. A(F).4, a), oben) in zwei Bereiche geteilt. Am Beispiel des polythermen Schnitts mit 10 % CuO wurde dies mit Abschnitten "a-b" + "c-d" für KCl und "e-f" + "g-h" für CuCl<sub>2</sub> gezeigt. Die Isothermen der größeren CuCl<sub>2</sub>-Liquidusfläche nähern sich im Punkt, der der Verbindung Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> entspricht, an.

Alle Isothermen, die sich zwischen den ebenen Flächen bei den Temperaturen von 408 und 460 °C befinden, laufen in dem Punkt der K<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub>-Zusammensetzung zusammen. Die Isothermen der Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>- und K<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub>-Kristallisationsflächen (Abb. A(F).4, a) unten oder b) "j-k" mit "b-i-j" und c) "d-e" mit "b-c-d") haben eine gemeinsame Ausrichtung auf den Punkt der Zusammensetzung von CuO. Die univariante Linie zwischen diesen Liquidusflächen liegt auf den ebenen Solidusflächen \* und \*\* (Abb. A(F).4, a) oder c) "f-g" und "g-h") bei 470 °C. Die Kristallisationsfläche von K<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub> hat ein konstantes Maximum bei 503 °C. Im Bereich mit über 60 mol % CuO wird das KCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO-System in zwei Erstarrungsgebiete mit 460 °C und 470 °C geteilt.

## A.4 Katalytische Oxidation von HCl in Salzschmelzen

### Charakteristik der Reaktoreinsätze

Tabelle A(T).14: Einfluss der Anordnung des Einsatzes "Spirale" auf Chlor- und Wasserkonzentration am Reaktorausgang bei einer "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der Schmelze (Abb. 5.6, S. 80). Re<sub>1</sub>, Spirale, 200 g Schmelze KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-LiCl<sub>3</sub> (45-15-30-11 mol %), t = 500 °C,  $\dot{V}$  = 10 L<sub>25°C</sub>/h, Molverhältnis HCl/O<sub>2</sub> = 1:2

Nº	Tauchtiefe* der Spirale	Zeit, min	c(Cl <sub>2</sub> ), mol %	c(H <sub>2</sub> O), mol %
1	100 %	55	6.6	6.6
2	65 %	100	6.6	6.9
3	40 %	125	6.7	6.8

\* Abb. 5.4, a) rechts

Zeit wurde als absolute Skala ab Beginn der Messung angegeben

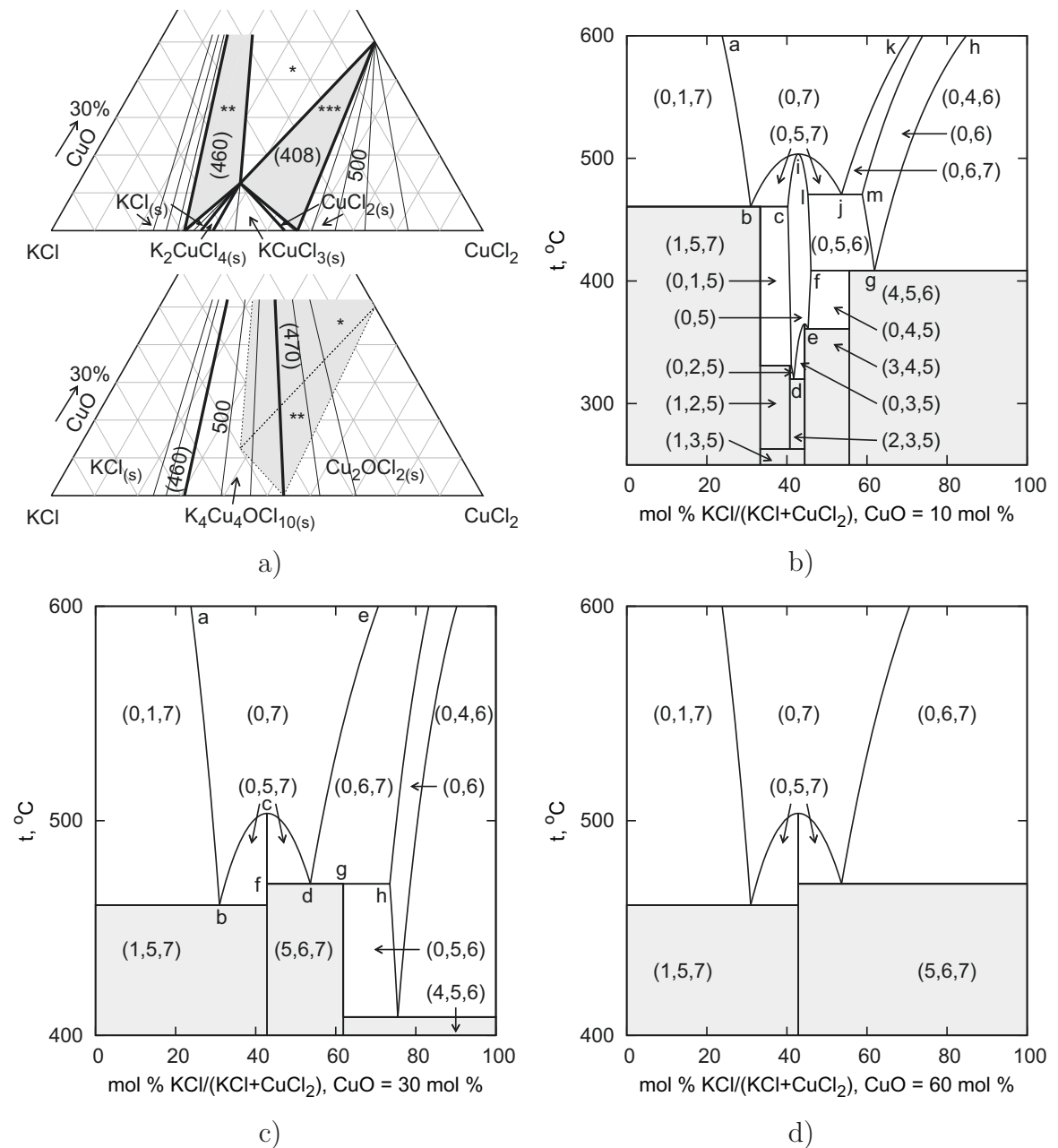


Abbildung A(F).4: Nach dem Modell berechnete Phasengleichgewichte im ternären System KCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO

a) o. System KCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO (System ist mit CuO, Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> und K<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub> gesättigt, Schnitt entspr. a-b-c-d-e-f-g-h aus b), Schmelzenoberfläche der Kupferchloride unterhalb der Schmelzenoberflächen von CuO, Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> und

\* - Solidus 5+6+7, \*\* - Solidus 1+5+7, \*\*\* - Solidus 4+5+6

a) u. Schmelzenoberfläche (System ist mit CuO gesättigt, Schnitt entspr. a-b-i-j-k aus b)

\* - Solidus 5+6+7, \*\* - Phasenübergang [(0+5+7) + (0+6+7)] → (0+5+6)

b) polythermer Schnitt 10 mol % CuO im System KCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO

c) polythermer Schnitt 30 mol % CuO im System KCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO

d) polythermer Schnitt 60 mol % CuO im System KCl-CuCl<sub>2</sub>-CuO

0) Schmelze, 1) KCl, 2) K<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>, 3) KCuCl<sub>3</sub>, 4) CuCl<sub>2</sub>, 5) K<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub>, 6) Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>, 7) CuO

Dreieckskoordinaten - Gibbs-Dreieck mol %, Temperatur in °C, Isothermen mit ΔT = 50 K, Zahlen in Klammern ( ) sind invariante Linien, P = 1 bar (Rechnungen erfolgten ohne Berücksichtigung der Gasphase)

Annahme - CuCl<sub>2</sub>-CuO hat eine ideale Mischung im geschmolzenen Zustand

Tabelle A(T).15: Abhängigkeit der Schaumhöhe im Reaktor mit Reaktoreinsatz "Fritte" in cm vom Gasstrom in einer NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze (45 mol % NaCl) bei 450 °C

Reaktor, Fritte, Gas	$\dot{V}$ , L <sub>25°C</sub> /h					
	960	650	435	200	90	0*
Re <sub>3</sub> , F <sub>k</sub> , HCl/O <sub>2</sub> =1:2	13.0	11.5	9.9	7.3	5.3	3.5
Re <sub>3</sub> , F <sub>m</sub> , HCl/O <sub>2</sub> =1:2	15.3	14.2	12.2	8.0	5.3	3.5
Re <sub>3</sub> , F <sub>g</sub> , HCl/O <sub>2</sub> =1:2 <sup>†</sup>	22.2	21.4	19.3	7.5	4.2	3.5
	110	80	45	20	8	0*
Re <sub>1</sub> , F <sub>k</sub> , HCl/O <sub>2</sub> =1:2	15.3	14.2	12.2	8.0	5.3	1.8
Re <sub>1</sub> , F <sub>k</sub> , Wasser (25 °C), Ar		10.2	9.5	8.8	8.7	8.2
	73	50	27			0*
Re <sub>1</sub> , F <sub>k</sub> , HCl/O <sub>2</sub> =1:1	15.8	12.4	8.3			5.9

<sup>†</sup> zum Vergleich: für Wasser und Re<sub>3</sub>, F<sub>g</sub>, Ar 960 L/h bei 25 °C wird die Reaktorfüllung mit Schaum wird nur um 40 % erhöht

\* die Schmelzenhöhe über der Fritte wurde bei minimaler Gasströmung gemessen

Reaktoren Re<sub>1</sub> ø 32 mm, Re<sub>3</sub> ø 82 mm und Fritten F<sub>k</sub> ø 23 mm, F<sub>m</sub> ø 41 mm, F<sub>g</sub> ø 65 mm

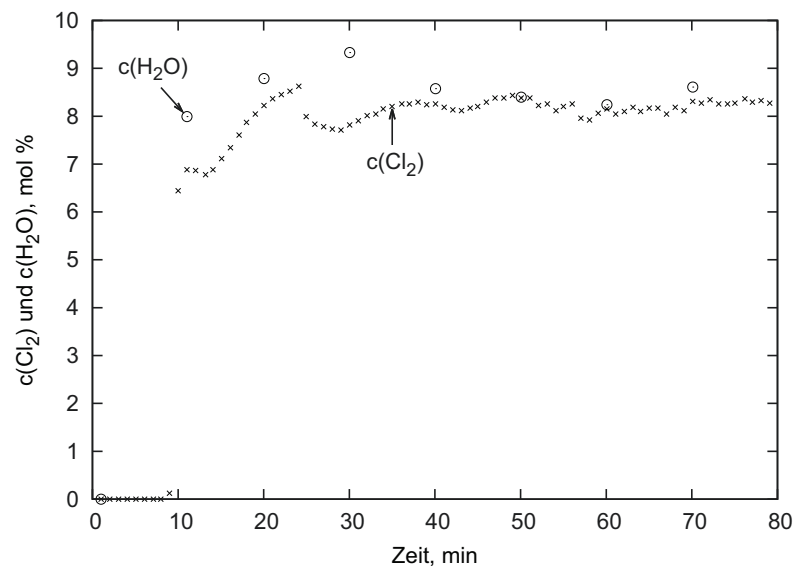


Abbildung A(F).5: Zeitliche Entwicklung der Chlor- und Wasserkonzentration am Reaktorausgang unter einer "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der mit der KCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze imprägnierten Fritte bei der Einstellung des stationären Gleichgewichtes

R<sub>3</sub>, F<sub>g</sub>, 20 g Schmelze KCl-CuCl<sub>2</sub> (62.5 mol % KCl), t = 450 °C,  $\dot{V}$  = 40 L<sub>25°C</sub>/h, Molverhältnis HCl/O<sub>2</sub> = 1:2

nach 80 min wurde ca. 10 g Cl<sub>2</sub> produziert, Cl<sub>2</sub>R ≈ 1000 gCl<sub>2</sub>/h/L<sub>Schmelze</sub> (bezogen auf ca. 8 mL Schmelze)

Tabelle A(T).16: Einfluss der Anordnung des Einsatzes "Fritte" auf Chlorkonzentration am Reaktorausgang.  $\text{Re}_3$ ,  $F_g$ , 299 g Schmelze  $\text{KCl-CuCl-CuCl}_2$  (33-22-44 mol %),  $\dot{V} = 50 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$

Nº	Ausgangsgasmischung, $\text{HCl/O}_2$ mol/mol	t, °C	Position der Fritte	Zeit, h	c( $\text{Cl}_2$ ), mol %
1	1:1	425	in Schmelze	4	4.6
2	1:1	425	über Schmelze	6	5.7
3	1:2	425	über Schmelze	7	7.1
4	1:2	450	in Schmelze	2	12.0
5	1:2	450	über Schmelze	3	13.6

Zeit wurde als absolute Skala ab Beginn der jeweiligen Messung angegeben

Tabelle A(T).17: Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang unter "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der Schmelzen bei stationären Bedingungen von der Temperatur, dem Verhältnis der Reaktionsgase (HCl/O<sub>2</sub>) und der Schmelzenzusammensetzung (Re<sub>1</sub>, Spirale, Schmelzen (Alk-Cl)-CuCl-CuCl<sub>2</sub>,  $\dot{V} = 10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$ )

Nº	HCl/O <sub>2</sub> , mol/mol	t, °C	Zeit, min	c(Cl <sub>2</sub> ), mol %	Nº	HCl/O <sub>2</sub> , mol/mol	t, °C	Zeit, min	c(Cl <sub>2</sub> ), mol %
KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (Abb. A(F).6) (33-22-44 mol %) 192 g					LiCl-KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (Abb. A(F).10) (19.5-25.5-18-37 mol %) 209 g				
1	1:1	500	130	12.6	26	1:1	500	120	10.1
2	1:1	450	250	3.4	27	1:1	450	140	2.6
3	1:1	400	296	1.1	28	1:1	400	169	0.6
KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (Abb. A(F).7) (45-18-37 mol %) 192 g					29	1:2	500	200	10.6
4	1:1	500	120	7.8	30	1:2	450	591	2.6
5	1:1	450	154	1.5	31	1:2	400	671	0.6
6	1:1	400	181	0.5	32	2:1	500	700	5.9
7	1:2	500	300	8.3	33	2:1	450	715	1.4
8	1:2	450	360	1.6	34	2:1	400	735	0.3
9	1:2	400	418	0.5	NaCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (Abb. A(F).11) (45-18-37 mol %) 216 g				
10	2:1	500	474	4.3	35	1:1	500	122	9.4
11	2:1	450	516	0.8	36	1:1	450	140	2.9
12	2:1	400	540	0.1	37	1:1	400	156	0.5
KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (Abb. A(F).8) (58-14-28 mol %) 200 g					38	1:2	400	172	0.8
13	1:1	500	125	3.9	39	1:2	450	559	4.2
14	1:1	450	156	0.9	40	1:2	500	653	11.6
15	1:1	400	194	0.2	41	2:1	500	660	7.6
16	1:1	500	314	3.7	42	2:1	450	700	2.0
LiCl-KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (Abb. A(F).9) (13.5-31.5-18-37 mol %) 213 g					43	2:1	400	717	0.2
17	1:2	500	110	8.8	NaCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (Abb. A(F).12) (45-18-37 mol %) 197 g				
18	2:1	500	143	4.6	44*	2:1	499	130	6.4
19	1:1	450	178	1.7	45*	2:1	450	558	1.5
20	1:1	400	197	0.5	46*	2:1	400	598	0.3
21	1:1	500	214	8.3	47*	1:1	500	730	11.7
22	1:2	450	232	1.9	48*	1:1	450	789	2.8
23	1:2	400	247	0.6	49*	1:1	400	831	0.6
24	2:1	400	278	0.2	50*	1:2	500	928	12.4
25	2:1	450	300	1.0	51*	1:2	450	984	2.9
					52*	1:2	400	1037	0.7
					53	1:3	500	1097	9.8

\* - Schmelze wurde auf Cu<sup>+</sup> und Cu<sup>+2</sup> analysiert (Tab. 5.5)

Zeit wurde als absolute Skala ab Beginn der jeweiligen Messung angegeben

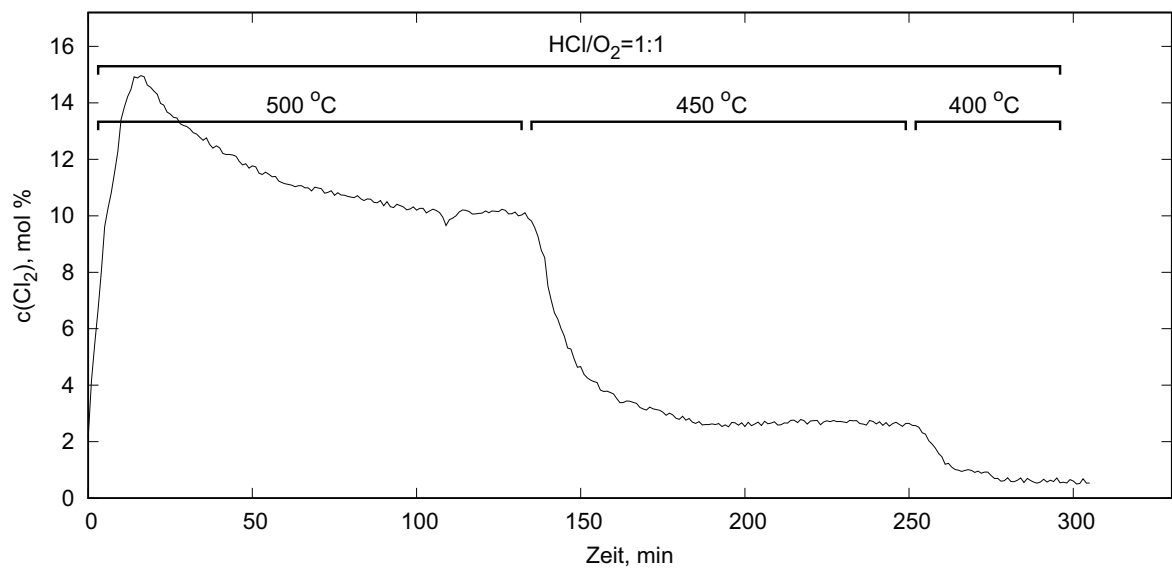


Abbildung A(F).6: Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang unter “ $\text{HCl}+\text{O}_2$ ”-Begasung der  $\text{KCl}-\text{CuCl}-\text{CuCl}_2$ -Schmelze von der Temperatur ( $\text{Re}_1$ , Spirale, 192 g Schmelze  $\text{KCl}-\text{CuCl}-\text{CuCl}_2$  (33-22-44 mol %),  $\dot{V} = 10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$ , Molverhältnis  $\text{HCl}/\text{O}_2 = 1:1$ )

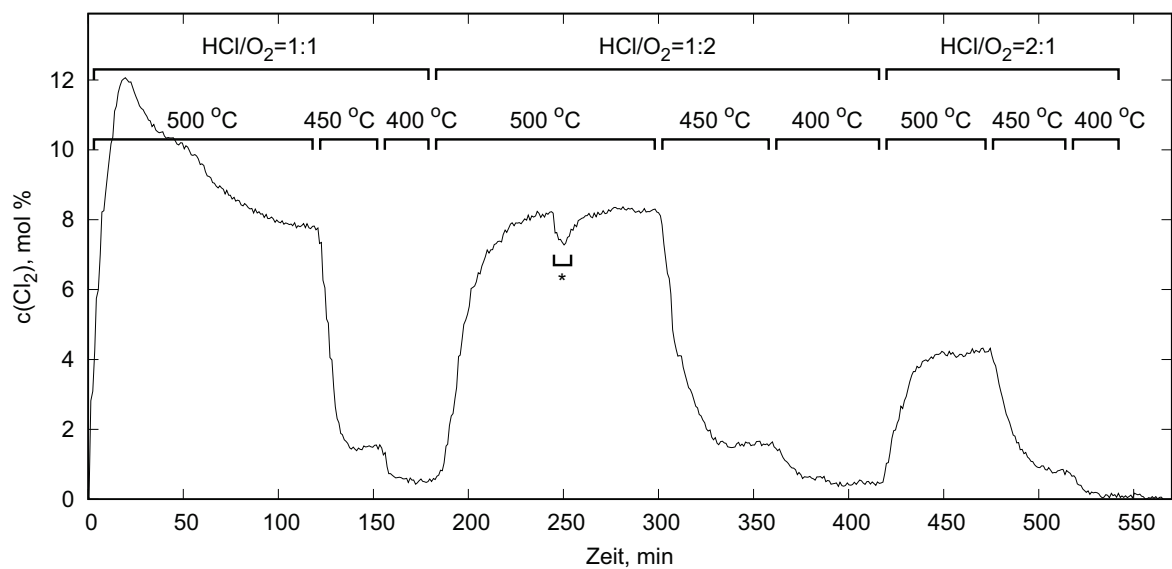


Abbildung A(F).7: Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang unter “ $\text{HCl}+\text{O}_2$ ”-Begasung der  $\text{KCl}-\text{CuCl}-\text{CuCl}_2$ -Schmelze von der Temperatur und dem Verhältnis der Reaktionsgase  $\text{HCl}/\text{O}_2$  ( $\text{Re}_1$ , Spirale, 192 g Schmelze  $\text{KCl}-\text{CuCl}-\text{CuCl}_2$  (45-18-37 mol %),  $\dot{V} = 10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$ )

\* visuelle Kontrolle der Ablagerungen im Reaktoroberteil



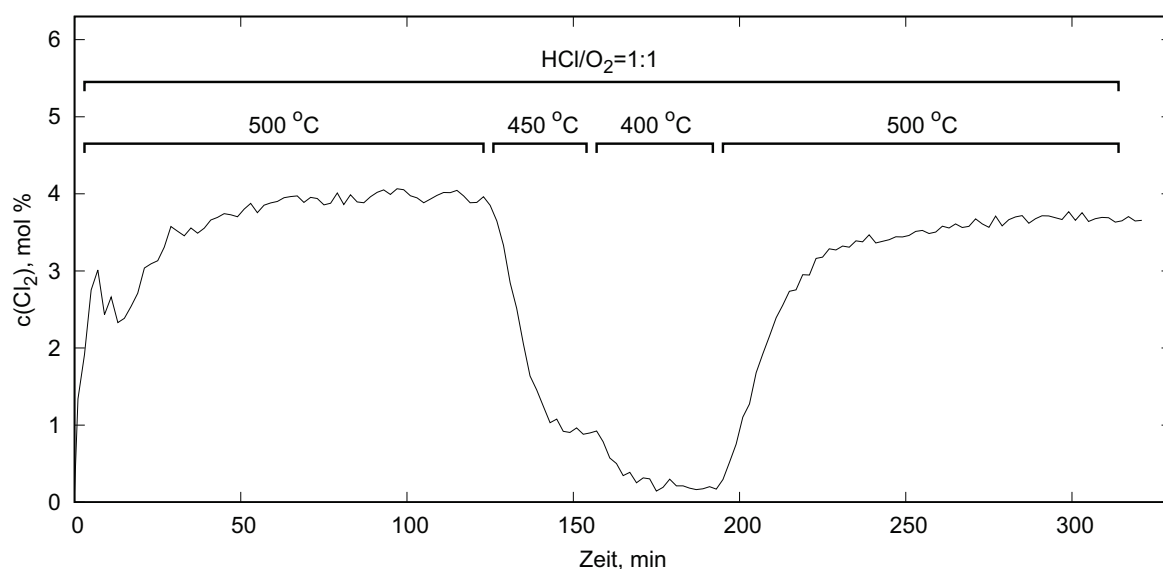


Abbildung A(F).8: Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang unter “HCl+O<sub>2</sub>”-Begasung der KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze von der Temperatur (Re<sub>1</sub>, Spirale, 200 g Schmelze KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (58-14-28 mol %),  $\dot{V} = 10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$ , Molverhältnis HCl/O<sub>2</sub> = 1:1)

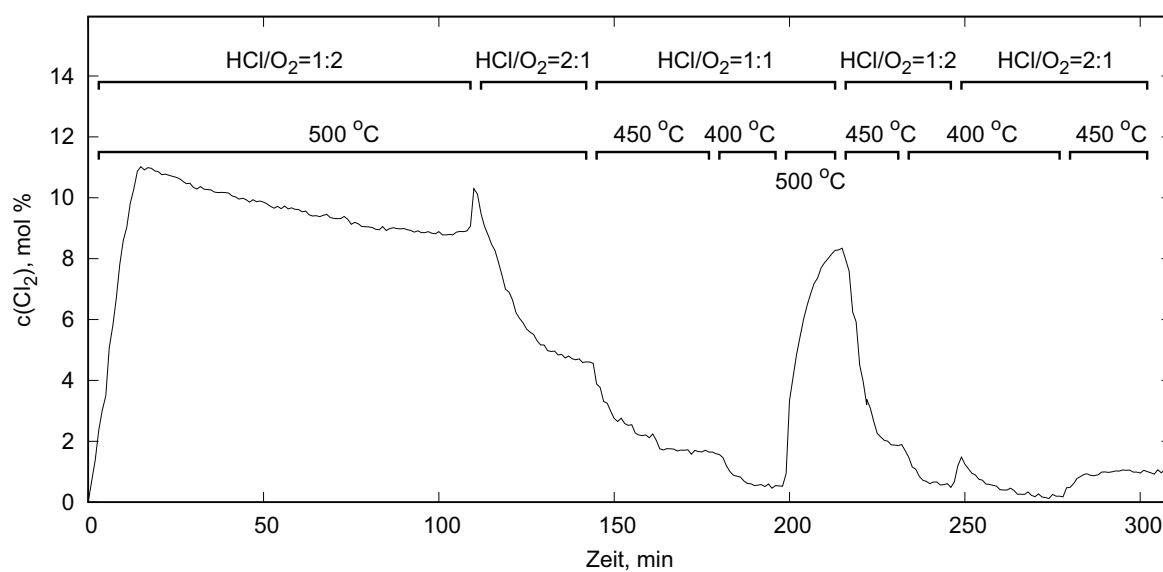


Abbildung A(F).9: Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang unter “HCl+O<sub>2</sub>”-Begasung der LiCl-KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze von der Temperatur und dem Verhältnis der Reaktionsgase HCl/O<sub>2</sub> (Re<sub>1</sub>, Spirale, 213 g Schmelze LiCl-KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (13.5-31.5-18-37 mol %),  $\dot{V} = 10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$ )

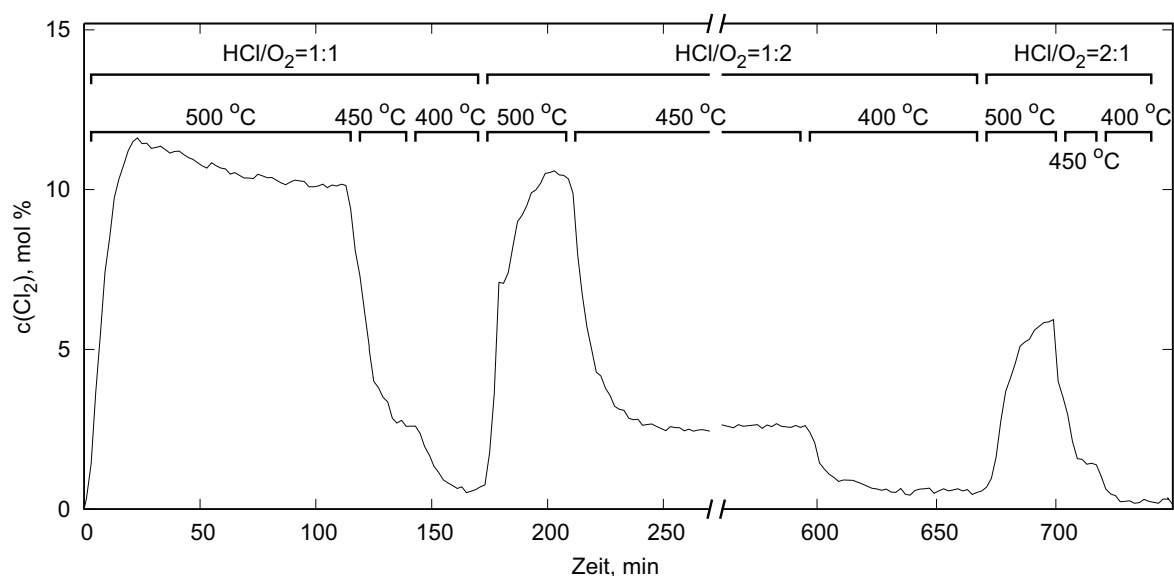


Abbildung A(F).10: Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang unter “HCl+O<sub>2</sub>”-Begasung der LiCl-KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze von der Temperatur und dem Verhältnis der Reaktionsgase HCl/O<sub>2</sub> (Re<sub>1</sub>, Spirale, 209 g Schmelze LiCl-KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (19.5-25.5-18-37 mol %),  $\dot{V} = 10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$ )

Zeitskala ist unterbrochen (0-270 min; 560-750 min) und hat denselben Maßstab

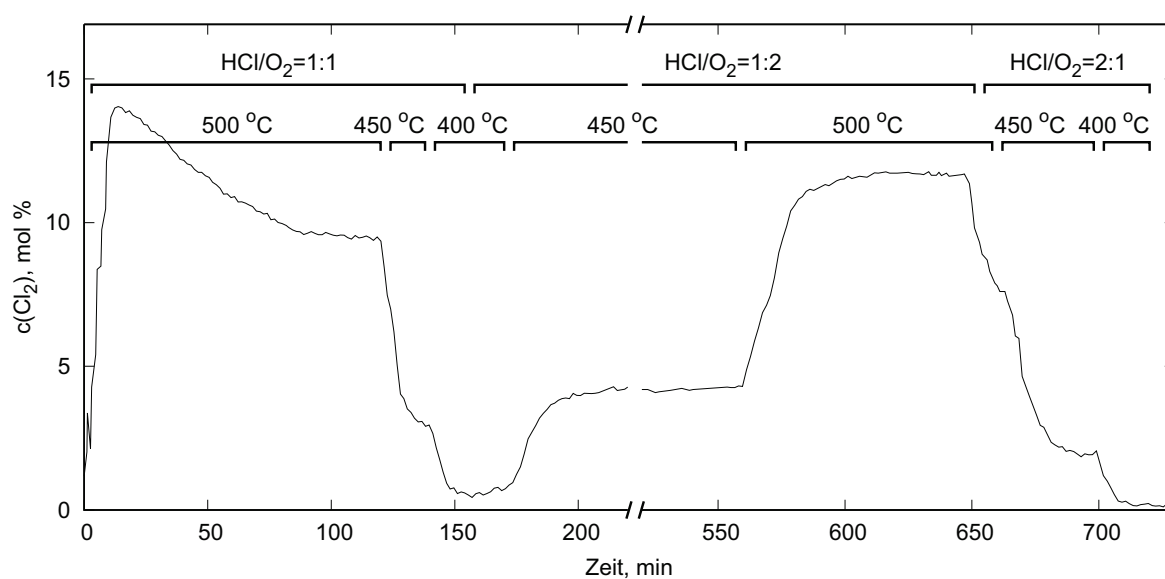


Abbildung A(F).11: Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang unter “HCl+O<sub>2</sub>”-Begasung der NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze von der Temperatur und dem Verhältnis der Reaktionsgase HCl/O<sub>2</sub> (Re<sub>1</sub>, Spirale, 216 g Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (45-18-37 mol %),  $\dot{V} = 10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$ )

Zeitskala ist unterbrochen (0-220 min; 520-730 min) und hat denselben Maßstab

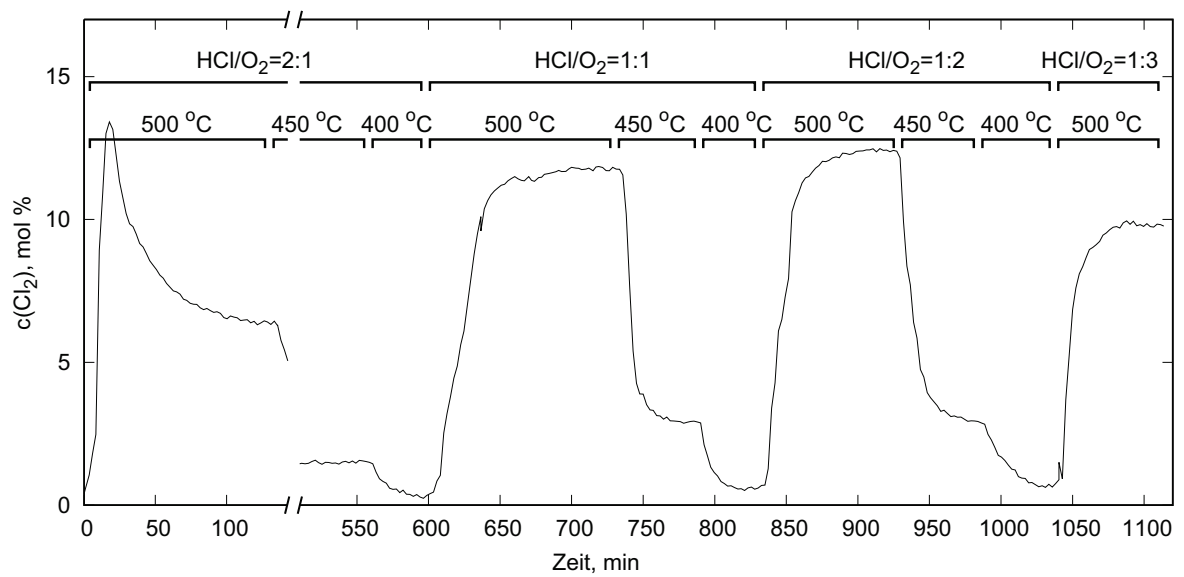


Abbildung A(F).12: Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang unter “HCl+O<sub>2</sub>”-Begasung der NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze von der Temperatur und dem Verhältnis der Reaktionsgase HCl/O<sub>2</sub> (Re<sub>1</sub>, Spirale, 197 g Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (45-18-37 mol %),  $\dot{V} = 10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$ )  
Zeitskala ist unterbrochen (0-143 min; 510-1100 min) und hat denselben Maßstab

Tabelle A(T).18: Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang unter einer "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der Schmelzen bei stationären Bedingungen von dem Gasstrom und der Schmelzenzusammensetzung (Re<sub>1</sub>, Spirale, t = 500 °C, Molverhältnis HCl/O<sub>2</sub> = 1:1)

Nº	$\dot{V}$ , L <sub>25°C</sub> /h	Zeit, min	c(Cl <sub>2</sub> ), mol %
KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (45-18-37 mol %) 231 g			
1	6.6	100	8.5
2	13.2	121	7.1
3	24	129	6.0
4	40	140	5.1
5	60	152	4.3
LiCl-KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (19.5-25.5-18-37 mol %) 209 g			
6	6.6	129	9.2
7	13.2	150	7.4
8	24	159	6.1
9	40	168	5.3
10	60	180	4.6
NaCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (45-18-37 mol %) 216 g			
11	6.6	118	13.1
12	13.2	146	10.4
13	24	165	8.5
14	40	174	6.9
15	60	187	5.5
Zeit wurde als absolute Skala ab Beginn der jeweiligen Messung angegeben			

Tabelle A(T).19: Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang unter "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der Schmelzen bei stationären Bedingungen von der Temperatur, dem Verhältnis der Reaktionsgase (HCl/O<sub>2</sub>) und der Schmelzenzusammensetzung (Re<sub>1</sub>, Spirale, Schmelzen: AlCl<sub>3</sub>-KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>, CuCl-CuCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub> und KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-LaCl<sub>3</sub>,  $\dot{V} = 10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$ )

Nº	HCl/O <sub>2</sub> , mol/mol	t, °C	Zeit, min	c(Cl <sub>2</sub> ), mol %	c(H <sub>2</sub> O), mol %
AlCl <sub>3</sub> -KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (5-40-18-37 mol %) 191 g					
1	1:1	500	59	8.7	-
2	1:1	450	80	2.1	-
3	1:1	400	116	0.5	-
4	1:2	500	140	9.1	-
5	2:1	500	171	4.9	-
6	2:1	450	232	1.0	-
7	1:2	450	289	2.1	-
8	1:2	400	315	0.6	-
9	2:1	400	344	0.2	-
CuCl-CuCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> (20-30-50 mol %) 200 g					
10	1:1	450	60	1.7	1.6
11	2:1	450	182	1.6	1.6
12	1:2	450	225	1.9	2.2
13	1:2	400	283	0.5	0.6
KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> -LaCl <sub>3</sub> (45-15-30-11 mol %) 200 g					
14	2:1	500	118	6.3	6.7
15	2:1	450	279	2.8	2.7
16	2:1	400	369	0.5	0.4
17	1:1	500	461	6.4	7.0
18	1:1	450	511	3.3	3.3
19	1:1	400	559	1.2	1.3
20	1:2	500	632	6.4	6.5
21	1:2	450	679	3.9	3.2
22	1:2	400	736	1.7	1.2
23	1:2	500	796	6.6	6.6

Zeit wurde als absolute Skala ab Beginn der jeweiligen Messung angegeben

Tabelle A(T).20: Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang, des HCl-Umsatzes und der resultierenden Chlorerzeugungsrate unter "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der Schmelze bei stationären Bedingungen von der Temperatur, dem Verhältnis der Reaktionsgase und dem Gasstrom (Re<sub>1</sub>, F<sub>k</sub>, 35 mL/44 mm Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (NaCl 45 mol %) über der Fritte, Tab. A(T).21)

$\dot{V}$ , L <sub>25°C</sub> /h	Ausgangs- gasmischung, HCl/O <sub>2</sub> mol/mol	nach Reaktion c(Cl <sub>2</sub> ), mol %			HCl-Umsatz, %			Cl <sub>2</sub> R, gCl <sub>2</sub> /h/L <sub>Schmelze</sub> <sup>†</sup>		
		t, °C								
		425	450	500	425	450	500	425	450	500
10	1:2	0.6	4.7	10.3	4	28	59	2.5	19.1	40.6
20		-*	2.2	9.0	-	13	52	-	19.6	71.3
40		-*	2.2	9.1	-	13	53	-	36.0	144
60		-*	2.1	9.3	-	13	54	-	51.6	221
10	1:1	3.8	8.0	11.7	15	31	44	15.4	31.8	45.7
20		2.4	8.1	11.7	10	31	44	19.6	64.5	91.6
40		1.7	8.3	12.0	7	32	45	27.9	132	187
60		0.5	8.7	12.4	2	33	47	12.4	207	290

<sup>†</sup> bezüglich der Gesamtmenge der Schmelze (70 mL/115 g)

\* war wegen der Ablagerungen im Reaktoroberteil und der Verstopfungen nicht messbar

Tabelle A(T).21: Abhängigkeit der Chlor- und Wasserkonzentration am Reaktorausgang unter "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der Schmelze bei stationären Bedingungen von der Temperatur, dem Verhältnis der Reaktionsgase und dem Gasstrom (Re<sub>1</sub>, F<sub>k</sub>, 35 mL/44 mm Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (NaCl 45 mol %) über der Fritte)

Nº	$\dot{V}$ , L <sub>25°C</sub> /h	t, °C	Zeit, min	c(Cl <sub>2</sub> ), mol %	c(H <sub>2</sub> O), mol %	Nº	$\dot{V}$ , L <sub>25°C</sub> /h	t, °C	Zeit, min	c(Cl <sub>2</sub> ), mol %	c(H <sub>2</sub> O), mol %
HCl/O <sub>2</sub> = 1:2						11	10	450	209	7.7	7.6
1	10	500	100	10.3	-	12	10	425	239	3.8	3.5
2	20	500	126	9.0	-	13	20	500	290	11.7	11.9
3	40	500	143	9.1	-	14	40	500	328	12.0	11.5
4	60	500	157	9.3	-	15	60	500	350	12.4	11.8
5	10	450	209	4.7	-	16	10	450	430	8.0	8.7
6	20	450	228	2.2	-	17	20	450	444	8.1	8.3
7	40	450	246	2.2	-	18	40	450	459	8.3	8.2
8	60	450	257	2.1	-	19	60	450	469	8.7	7.9
9	10	425	305	0.6	-	20	10	425	508	3.8	4.2
HCl/O <sub>2</sub> = 1:1						21	20	425	525	2.4	3.0
						22	40	425	540	1.7	2.1
10	10	500	171	11.7	11.9	23	60	425	549	0.5	0.7

Gesamtmenge der Schmelze 70 mL/115 g

Zeit wurde als absolute Skala ab Beginn der jeweiligen Messung angegeben

Tabelle A(T).22: Abhängigkeit der Chlorkonzentration am Reaktorausgang, des HCl-Umsatzes und der resultierenden Chlorerzeugungsrate unter "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der Schmelze bei stationären Bedingungen von der Temperatur, dem Verhältnis der Reaktionsgase und dem Gasstrom (Re<sub>1</sub>, F<sub>k</sub>, 35 mL/44 mm Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (NaCl 45 mol %) über der Fritte, Tab. A(T).23)

$\dot{V}$ , L <sub>25°C</sub> /h, HCl/O <sub>2</sub> =1:1	nach Reaktion c(Cl <sub>2</sub> ), mol %				HCl-Umsatz, %				Cl <sub>2</sub> R, g <sub>Cl<sub>2</sub></sub> /h/L <sub>Schmelze</sub> <sup>†</sup>			
					t, °C							
	425	450	475	500	425	450	475	500	425	450	475	500
10	0.6	2.6	5.7	9.2	2	10	22	35	5.0	21.3	45.9	72.8
20	0.7	2.4	4.4	6.9	3	9	17	27	11.6	38.5	71.3	111
40	0.7	2.1	3.9	5.8	3	8	15	23	21.5	68.8	127	187
Ausgangs- gasmischung, HCl/O <sub>2</sub> mol/mol, $\dot{V} = 20$ L <sub>25°C</sub> /h												
1:2	-	3.2	5.4	7.7	-	19	32	45	-	52.2	87.1	123
2:1	-	1.2	2.8	4.8	-	4	8	14	-	19.8	45.7	77.6

<sup>†</sup> bezüglich der Gesamtmenge der Schmelze (70 mL/115 g)

Tabelle A(T).23: Abhängigkeit der Chlor- und Wasserkonzentration am Reaktorausgang, des HCl-Umsatzes und der resultierenden Chlorerzeugungsrate unter "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der Schmelze bei stationären Bedingungen von der Temperatur, dem Verhältnis der Reaktionsgase und dem Gasstrom (Re<sub>1</sub>, F<sub>k</sub>, 35 mL/44 mm Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (NaCl 45 mol %) über der Fritte)

Nº	$\dot{V}$ , L <sub>25°C</sub> /h	t, °C	Zeit, min	c(Cl <sub>2</sub> ), mol %	c(H <sub>2</sub> O), mol %	Nº	$\dot{V}$ , L <sub>25°C</sub> /h	t, °C	Zeit, min	c(Cl <sub>2</sub> ), mol %	c(H <sub>2</sub> O), mol %
HCl/O <sub>2</sub> = 1:1						12	40	425	240	0.7	0.7
1	10	500	33	9.2	9.2	HCl/O <sub>2</sub> = 1:2					
2	20	500	62	6.9	6.7	13	20	500	47	7.7	7.6
3	40	500	70	5.8	6.2	14	20	475	74	5.4	5.0
4	10	475	97	5.7	5.8	15	20	450	95	3.2	3.1
5	20	475	105	4.4	4.2	HCl/O <sub>2</sub> = 2:1					
6	40	475	116	3.9	3.5	16	20	500	76	4.8	5.0
7	10	450	152	2.6	2.9	17	20	475	107	2.8	2.8
8	20	450	173	2.4	2.7	18	20	450	128	1.2	0.9
9	40	450	192	2.1	2.7						
10	10	425	214	0.6	0.9						
11	20	425	228	0.7	0.7						

Gesamtmenge der Schmelze 70 mL/115 g

Zeit wurde als absolute Skala ab Beginn der jeweiligen Messung angegeben

Tabelle A(T).24: Abhängigkeit der Chlor- und Wasserkonzentration sowie der resultierenden Chlorerzeugungsrate am Reaktorausgang unter "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der Schmelze bei stationären Bedingungen von der Temperatur, dem Gasstrom, dem Verhältnis der Reaktionsgase und der Schmelzenhöhe über der Fritte (Re<sub>2</sub>, F<sub>k</sub>, Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (NaCl 45 mol %))

N <sup>o</sup>	V*, mL	$\dot{V}$ , L <sub>25°C</sub> /h	HCl/O <sub>2</sub> , mol/mol	t, °C	Zeit, min	c(Cl <sub>2</sub> ), mol %	c(H <sub>2</sub> O), mol %	Cl <sub>2</sub> R gCl <sub>2</sub> /h/L <sub>Schmelze</sub> <sup>†</sup>
50 g Schmelze (20 mL)								
1	15 <sup>‡</sup>	70	1:2	450	112	4.2	3.9	413
2	15	70	1:2	429	138	1.8	1.7	179
3	15	70	1:2	407	168	0.7	0.6	70.1
4	15	70	1:2	447	152	3.1	3.1	307
5	15	70	1:2	431	171	2.0	2.2	199
6	15	70	1:2	406	203	1.0	1.1	99.9
7	15	70	1:2	446	180	3.3	3.2	326
8	15	70	1:2	429	206	1.6	1.5	159
9	15	70	1:2	407	230	0.4	0.6	40.1
10	15	10	2:1	450	159	4.2	4.2	59.0
11	15	20	2:1	450	174	3.7	3.6	104
12	15	40	2:1	450	183	3.7	3.8	209
13	15	70	2:1	450	195	2.8	2.9	277
14	15	5	1:1	450	242	5.3	5.4	37.0
15	15	10	1:1	450	249	4.5	4.4	63.1
16	15	20	1:1	450	265	4.2	3.9	118
17	15	40	1:1	450	274	4.4	3.7	247
18	15	70	1:1	450	282	4.3	3.8	423
19	15	10	1:2	450	154	7.1	6.7	98.4
20	15	20	1:2	450	167	5.9	6.2	164
21	15	40	1:2	450	182	5.7	6.0	318
22	15	70	1:2	450	189	5.4	5.9	528
87 g Schmelze (35 mL)								
23	30 <sup>‡</sup>	10	1:2	450	241	8.0	7.7	63.5
24	30	20	1:2	450	251	7.1	7.4	113
25	30	40	1:2	450	265	7.3	7.4	233
26	30	70	1:2	450	277	6.5	6.5	364

\* Schmelzenvolumen über der Fritte

† bezüglich der Gesamtmenge der Schmelze

‡ 15 mL sind 19 mm, 30 mL - 37 mm Schmelze über der Fritte

Zeit wurde als absolute Skala ab Beginn der jeweiligen Messung angegeben



Tabelle A(T).25: Abhängigkeit der Chlor- und Wasserkonzentration am Reaktorausgang unter einer "HCl+O<sub>2</sub>"-Begasung der Schmelze bei stationären Bedingungen von dem Gasstrom, der Frittengröße und Höhe des Schmelzenpegels über der Fritte (Re<sub>3</sub>, Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (NaCl 45 mol %), Molverhältnis HCl/O<sub>2</sub> = 1:2)

Nº	$\dot{V}$ , L <sub>25°C</sub> /h	t, °C	Zeit, min	c(Cl <sub>2</sub> ), mol %	c(H <sub>2</sub> O), mol %	Nº	$\dot{V}$ , L <sub>25°C</sub> /h	t, °C	Zeit, min	c(Cl <sub>2</sub> ), mol %	c(H <sub>2</sub> O), mol %
35 mm Schmelze über Fritte F <sub>k</sub> , 538 g Schmelze (217 mL)						35 mm Schmelze über Fritte F <sub>g</sub> , 538 g Schmelze (217 mL)					
1	60	442	300	6.5	6.4	17	60	442	112	7.7	8.0
2	89	*	314	6.2	6.0	18	89	*	126	8.0	7.8
3	132	*	336	5.4	5.0	19	132	*	144	8.7	8.3
4	197	*	356	4.0	3.6	20	197	*	163	9.8	9.3
5	293	*	375	2.9	2.8	21	293	*	179	12.8	12.3
6	435	*	388	2.1	2.2	22	435	*	194	11.3	10.7
7	646	*	408	1.7	1.7	23	646	*	210	8.7	8.8
8	960	*	420	1.2	1.3	24	960	*	226	6.8	6.6
35 mm Schmelze über Fritte F <sub>m</sub> , 538 g Schmelze (217 mL)						65 mm Schmelze über Fritte F <sub>g</sub> , 975 g Schmelze (394 mL)					
9	60	442	148	12.7	12.3	25	60	441	120	10.3	10.0
10	89	*	169	12.5	12.3	26	89	441	135	11.7	11.2
11	132	*	191	13.1	12.0	27	132	440	156	12.2	11.7
12	197	*	210	12.3	11.2	28	197	437	171	10.8	10.4
13	293	*	230	9.5	9.7	29	293	432	183	8.4	7.9
14	435	*	252	7.8	7.4	30	435	427	205	6.3	6.0
15	646	*	266	6.7	6.9	31	646	423	235	5.2	4.9
16	960	*	275	4.6	4.5						

F<sub>k</sub>, F<sub>m</sub> und F<sub>g</sub> sind Fritten (Tab. A(T).36)

\* Temperatur der Schmelze wurde nur am Anfang des Versuches gemessen

Zeit wurde als absolute Skala ab Beginn der jeweiligen Messung angegeben

Tabelle A(T).26: Zeitliche Entwicklung der Chlor- und Wasserkonzentrationen am Reaktorausgang unter der Begasung der Schmelze abwechselnd mit Ar, O<sub>2</sub> und HCl (Re<sub>1</sub>, Spirale, 200 g Schmelze KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (45-18-37 mol %), t = 450 °C,  $\dot{V}$  = 10 L<sub>25°C</sub>/h)

Nº	Gas	Zeit, h	c(Cl <sub>2</sub> ), mol %	c(H <sub>2</sub> O), mol %	Nº	Gas	Zeit, h	c(Cl <sub>2</sub> ), mol %	c(H <sub>2</sub> O), mol %
1	Ar	0.08	0.27	1.8	14	O <sub>2</sub>	97.7	0.31	0.68
2	Ar	0.24	0.59	0.13	15	HCl	97.8	4.3	1.1
3	Ar	0.40	0.59	0.0	16	HCl	98.4	0.58	3.7
4	Ar	20	0.17	0.0	17	O <sub>2</sub>	99.6	0.54	0.0
5	Ar	40	0.02	0.0	18	O <sub>2</sub>	100.1	0.51	0.0
6	O <sub>2</sub>	74	0.0	0.0	19	HCl	100.3	2.7	0.58
7	HCl	75	41.3	1.2	20	HCl	100.6	0.61	3.5
8	HCl	75.7	0.43	5.0	21	O <sub>2</sub>	101.4	0.61	0.0
9	HCl	78.2	0.37	0.0	22	O <sub>2</sub>	102.2	0.60	0.0
10	HCl	85	0.16	0.0	23	HCl	102.3	1.88	0.89
11	O <sub>2</sub>	95.2	0.12	0.0	24	HCl	102.7	0.66	2.9
12	HCl	95.4	6.8	0.55	25	HCl	103.2	0.66	0.0
13	HCl	96.2	0.35	4.8	26	HCl	104.4	0.65	0.0

Zeit wurde als absolute Skala ab Beginn der Messung angegeben

Tabelle A(T).27: Zeitliche Entwicklung der Chlorkonzentration am Reaktorausgang unter der Be-  
gasung der KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelzen abwechselnd mit O<sub>2</sub>, HCl und verschiedenen "HCl+O<sub>2</sub>"-  
Mischungen (Re<sub>1</sub>, Spirale, t = 500 °C,  $\dot{V}$  = 10 L<sub>25°C</sub>/h)

Nº	Gas	Zeit, min	c(Cl <sub>2</sub> ), mol %
KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (58-14-28 mol %)			
		200 g	
1	HCl/O <sub>2</sub> =1:1	60	3.9
2	O <sub>2</sub>	86	3.7
3	HCl	91	24.7
4	HCl	119	4.5
KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (45-18-37 mol %)			
		192 g	
5	HCl/O <sub>2</sub> =1:1	120	7.4
6	HCl/O <sub>2</sub> =2:1	125	10.5
7	HCl/O <sub>2</sub> =2:1	140	6.2
8	HCl/O <sub>2</sub> =2:1	193	4.3
KCl-CuCl-CuCl <sub>2</sub> (45-18-37 mol %)			
		192 g	
9	HCl/O <sub>2</sub> =1:1	210	7.8
10	HCl/O <sub>2</sub> =1:2	214	7.1
11	HCl/O <sub>2</sub> =1:2	235	8.1
12	HCl/O <sub>2</sub> =1:2	300	8.3
Zeit wurde als absolute Skala ab Be- ginn der jeweiligen Messung angege- ben			

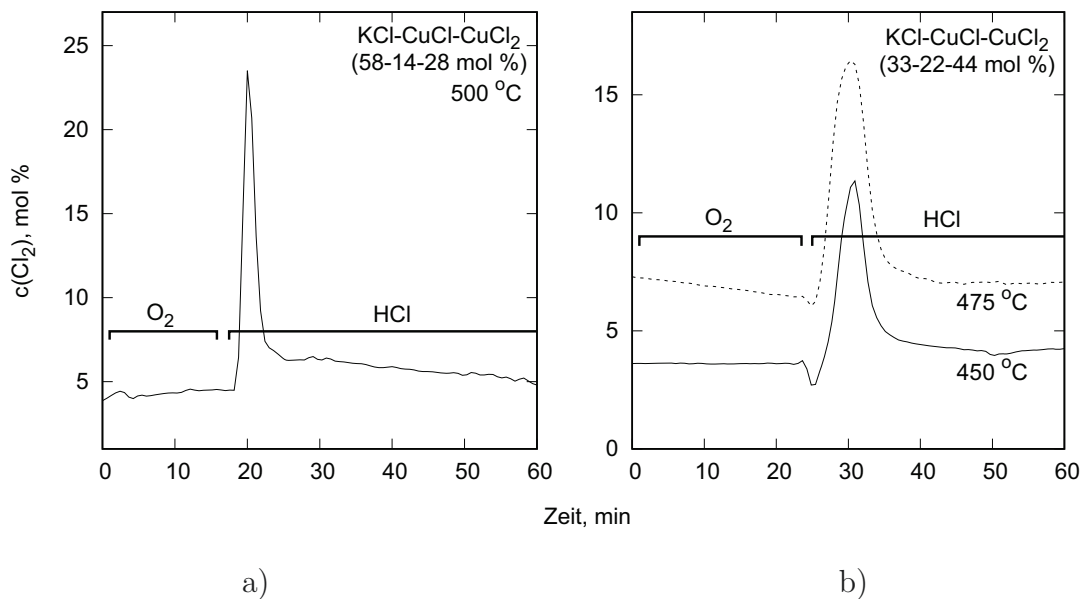


Abbildung A(F).13: Zeitliche Entwicklung der Chlorkonzentration am Reaktorausgang unter der Begasung der KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelze abwechselnd mit O<sub>2</sub> und HCl

a) KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (58-14-28 mol %), bei 500 °C

b) KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (33-22-44 mol %) bei 450 °C und 475 °C

Re<sub>1</sub>, Spirale,  $\dot{V} = 10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$

Tabelle A(T).28: Zeitliche Entwicklung der Chlor- und Wasserkonzentrationen am Reaktorausgang unter der Begasung der Schmelze abwechselnd mit Ar, O<sub>2</sub>, HCl und "HCl/O<sub>2</sub>=1:2"-Mischung (Re<sub>1</sub>, Spirale, 200 g Schmelze NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> (45-18-37 mol %),  $t = 500^\circ\text{C}$ ,  $\dot{V} = 10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$ )

Nº	Gas	Zeit, min	c(Cl <sub>2</sub> ), mol %	c(H <sub>2</sub> O), mol %	Nº	Gas	Zeit, h	c(Cl <sub>2</sub> ), mol %	c(H <sub>2</sub> O), mol %
1	HCl/O <sub>2</sub>	12	8.6	12.2	12	HCl	613	0.8	8.3
2*	HCl/O <sub>2</sub>	85	10.2	10.2	13	HCl	641	0.8	0.0
3*	O <sub>2</sub>	123	5.7	3.2	14	O <sub>2</sub>	686	0.7	1.8
4	HCl	129	10.7	6.3	15	O <sub>2</sub>	725	0.7	0.0
5	HCl	134	6.6	7.8	16	HCl	728	3.1	2.8
6*	HCl	159	5.0	2.3	17	HCl	734	1.0	11.5
7*	HCl/O <sub>2</sub>	232	8.7	10.5	18	HCl	763	1.0	0.9
8	Ar	266	4.3	2.2	19	HCl/O <sub>2</sub>	766	2.5	2.6
9*	Ar	370	2.4	1.4	20	HCl/O <sub>2</sub>	785	2.4	18.7
10	Ar	605	0.8	0.0	21	HCl/O <sub>2</sub>	902	6.8	14.6
11	HCl	610	2.6	6.7	22	HCl	934	4.7	2.7

\* - Schmelze wurde auf Cu<sup>+</sup> und Cu<sup>+2</sup> analysiert (Tab. A(T).29)

Zeit wurde als absolute Skala ab Beginn der Messung angegeben

Tabelle A(T).29: Aus  $\text{Cu}^+$ - und  $\text{Cu}^{+2}$ -Analysen ermittelte Gehalte an  $\text{CuCl}$  und  $\text{CuCl}_2$  in  $\text{NaCl}$ - $\text{CuCl}$ - $\text{CuCl}_2$ -Schmelze ( $\text{NaCl}$  45 mol %, Tab. 5.4) unter der Begasung der Schmelze abwechselnd mit  $\text{Ar}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$  und “ $\text{HCl}/\text{O}_2=1:2$ ”-Mischung ( $\text{Re}_1$ , Spirale, 200 g,  $t = 500^\circ\text{C}$ ,  $\dot{V} = 10 \text{ L}_{25^\circ\text{C}}/\text{h}$ , Abb. 5.17, Tab. A(T).28)

Nº	Gas	Zeit, min	$\text{CuCl}$ , mol %	$\text{CuCl}_2$ , mol %
2*	$\text{HCl}/\text{O}_2$	85	21.3	33.4
3*	$\text{O}_2$	123	23.0	33.1
6*	$\text{HCl}$	159	24.2	30.7
7*	$\text{HCl}/\text{O}_2$	232	21.8	32.6
9*	$\text{Ar}$	370	27.9	27.4

\* - aus Abb. 5.17 und Tab. A(T).28

absolute mittlere Fehler der Analyse  $\pm 0.6\%$   
Zeit wurde als absolute Skala ab Beginn der  
Messung angegeben

## A.5 Physikalische Eigenschaften von (Alk-Cl)- $\text{CuCl}$ - $\text{CuCl}_2$ Salzschnmelzen

### Dichte

Die Dichten der verwendeten Stoffe im festen und geschmolzenen Zustand sind in Tabelle A(T).30 aufgelistet. Die summarische Dichte von den festen Komponenten wird aus dem additiven Molvolumen (Gleichungen Gl. A.1, Gl. A.2) berechnet. Für den geschmolzenen Zustand kann eine solche Annahme [Dan06] im Vergleich mit anderen Daten [SMYB03, Jan67], wegen der Komplexbildung, bis über 10 % abweichen, sodass die berechnete Dichte in der Regel kleiner wird.

$$\bar{V}_m = X_i \cdot V_{m,i} + X_j \cdot V_{m,j} + \dots \quad (\text{Gl. A.1})$$

$$\bar{\rho} = (X_i \cdot M_i + X_j \cdot M_j + \dots) / \bar{V}_m \quad (\text{Gl. A.2})$$

### Viskosität

Die dynamische Viskosität der meisten Salzschnmelzen nimmt mit steigender Temperatur ab und kann annähernd mit “Arrhenius-Andrade”-Gleichung beschrieben werden Gl. A.3:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{(E_A/R \cdot T)} \quad (\text{Gl. A.3})$$

Es gibt keinen theoretisch begründeten Ansatz für die Beschreibung der Schmelzviskosität als Funktion der Zusammensetzung. Zumeist werden aber Gleichungen in nachstehender Form verwendet Gl. A.4, Gl. A.5 [Dan06]:

$$1/\bar{\eta} = X_i \cdot (1/\eta_i) + X_j \cdot (1/\eta_j) + \dots \quad (\text{Gl. A.4})$$

oder

Tabelle A(T).30: Dichte ( $\rho$ ) der Salze und Oxide aus dem Modell dieser Arbeit [SMYB03, Jan67, Jan75, Jan88, BGBG58, BF27]

Salz/Oxid	$\rho$ (fest), 25°C...Fp.		$t_{\text{Fp.}}$ , °C	$\rho$ (geschmolzen), 200†...Fp...600°C	
	kg/L	L/kmol		kg/L	L/kmol
LiCl	2.07-1.93	20.5-21.9	610	1.68-1.50-1.51	25.2-28.2-28.1
NaCl	2.16-1.95	27.0-29.9	801	1.89-1.56-1.67	31.0-37.6-35.1
KCl	1.98-1.83	37.6-40.6	771	1.86-1.51-1.63	40.0-49.4-45.8
CuCl	4.14	23.9	423	3.87-3.56	25.6-27.8
CuCl <sub>2</sub>	3.39	39.7	646	2.89-2.69	46.5-50.0
(LiCuCl <sub>3</sub> ) <sup>†</sup>	(2.94)	(60.2)	(386)*	-	-
K <sub>2</sub> CuCl <sub>3</sub>	2.50-2.45	99.1-101.4	243**	-	-
KCuCl <sub>3</sub>	2.85	73.3	365	-	-
K <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub>	2.65	107.0	333**	-	-
CuO	6.40	12.4	(1230)	6.40	12.4
Cu <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub>	4.10	52.1	(682)**	-	-
K <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> OCl <sub>10</sub>	2.74-2.38	28.5-32.8	(503)**	-	-
Cu(OH)Cl	3.74	31.0	-*	-	-

† - unter Schmelztemperatur ist extrapoliert

‡ - Existenz ist fraglich

\* - zersetzt sich bei niedrigerer Temperatur

\*\* - schmilzt inkongruent, Zersetzungs- und Schmelztemperatur

() - fraglich

$$\bar{\eta} = \eta_i^{X_i} \cdot \eta_j^{X_j} \cdot \dots \quad (\text{Gl. A.5})$$

Die Viskositäten für geschmolzene LiCl, NaCl, KCl, CuCl und CuCl<sub>2</sub> sind in Tabelle A(T).31 aufgelistet. In den gegebenen Salzsyste men mit assoziierten Komponenten kann der Fehler bis über 20...30 % sein. Der gesamte Fehler wird dann noch größer sein, da die Viskosität von reinem CuCl<sub>2</sub><sup>1</sup> nicht bekannt ist. Ebenso sollen die Werte für alle Salze auf die Temperaturen unter dem Schmelzpunkt extrapoliert werden. Der Zusatz von CuCl<sub>2</sub> wird die Viskosität der Schmelze, wegen der Komplexbildung [BS64], erhöhen.

Der Viskositäten von geschmolzenen Oxidverbindungen und deren Assoziaten können, wegen der geringeren Oxidlöslichkeit, vernachlässigt werden. Die oxid-haltigen Systeme bilden in den meisten Fällen Suspensionen. Die Viskosität für Salz/Oxid-Suspensionen wird dann mit den bekannten “Einstein”- und “Eilers”-Gleichungen beschrieben.

Tabelle A(T).31: Viskositäten ( $\eta$ ) der geschmolzenen Salze aus dem Modell dieser Arbeit [Jan88, BGBG58]

Salz	$\eta_0$ , mN·s/m <sup>2</sup>	$E_A$ , kJ	t, °C	t, °C		
				200	400	600
LiCl	0.109	19.11	621-840	(14)	(3)	1.5
NaCl	0.089	21.96	807-937	(24)	(5)	(2)
KCl	0.062	25.05	838-889	(36)	(5)	(2)
CuCl	0.104	21.23	500-700	(23)	(5)	1.9
MgCl <sub>2</sub>	0.179	20.56	720-897	(33)	(7)	(3)

() - fraglich, unter Schmelztemperatur ist extrapoliert

## Oberflächenspannung

Es gibt keine vernünftigen theoretischen Modellbeschreibungen für die Oberflächenspannung der Salzs chmelzen, die noch mit der Zusammensetzung korrelieren. Ebenso gibt es keine Daten für CuCl<sub>2</sub>-Schmelze. Eine ideale Mischung könnte aber mit Gleichungen (Gl. A.6, Gl. A.7) [Dan06] beschrieben werden:

$$\bar{\sigma} = \sigma_i \cdot X_i + \sigma_j \cdot X_j + \dots \quad (\text{Gl. A.6})$$

$$\sigma_i = pr_1 + pr_2 \cdot T \quad (\text{Gl. A.7})$$

Die Komplexbildung erniedrigt die Oberflächenspannung, deswegen werden alle in der gegebenen Arbeit verwendeten Salzs chmelzen eine leicht negative Abweichung haben. Der mögliche Bereich für die Temperatur von 400 bis 500 °C liegt zwischen 140 und 70 mN/m. Allgemein nimmt die Oberflächenspannung der Schmelzen mit der Temperatur annähernd linear ab. Die Eigenschaften von den Salzen sind in Tabelle A(T).32 aufgelistet.

Die resultierende Oberflächenspannung wird auch das gelöste und ungelöste CuO negativ beeinflussen.

<sup>1</sup>zur Abschätzung kann man die Werte von dem geschmolzenen MgCl<sub>2</sub> verwenden

Tabelle A(T).32: Parameter Gl. A.7 für die Berechnung der Oberflächenspannung im gültigen Temperaturbereich mit den damit abgeschätzten Oberflächenspannungen ( $\sigma$ ) der geschmolzenen Salze aus dem Modell dieser Arbeit [Jan88, BGBG58]

Salz	pr <sub>1</sub> , mN/m	pr <sub>2</sub> , $\mu\text{N}/\text{m}/\text{K}$	t, °C	t, °C ( $\sigma$ , mN/m)		
				200	400	600
LiCl	189	69.7	630-787	(156)	(142)	(128)
NaCl	191	71.9	807-967	(157)	(143)	(128)
KCl	176	73.2	816-881	(141)	(126)	(112)
CuCl	(143)	(70)	450	(110)	(96)	(82)

() - fraglich, unter Schmelztemperatur ist  $\sigma$  extrapoliert

## Wärmekapazität

Für die festen und geschmolzenen Salzmischungen wird eine lineare Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Zusammensetzung verwendet. Damit kann die summarische Wärmekapazität mit nachstehender additiver Gleichung Gl. A.8 berechnet werden:

$$\overline{C}_p = C_{p,i}^\circ \cdot X_i + C_{p,j}^\circ \cdot X_j + \dots \quad (\text{Gl. A.8})$$

Die Wärmekapazitäten sowie die Schmelzwärmen von den Kondensphasen sind in Tabelle A(T).33 aufgelistet.



Tabelle A(T).33: Wärmekapazität ( $C_{p,T}^{\ominus}$ ) und Schmelzwärme ( $\Delta_{Fp} H^{\ominus}$ ) der Salze und der Oxide aus dem Modell dieser Arbeit [BGBG58, CJD<sup>+</sup>85, BG11, MC98, Pan84]

Salz/Oxid	$C_{p,T}^{\ominus}$ (fest), 25°C...Fp.		$t_{Fp}$ , °C	$\Delta_{Fp} H^{\ominus}$ ,		$C_{p,T}^{\ominus}$ (geschmolzen), 200†...600°C	
	J/mol/K	kJ/kg/K		kJ/mol	kJ/kg	J/mol/K	kJ/kg/K
LiCl	48.4-62.1	1.14-1.46	610	19.8	467	68.9-65.1	1.63-1.54
NaCl	50.8-63.5	0.87-1.09	801	28.2	482	74.2-71.2	1.27-1.22
KCl	51.7-66.9	0.69-0.90	771	26.3	353	73.6	0.99
CuCl	52.6-79.0	0.53-0.80	423	7.08	71.5	88.4-57.6	0.89-0.58
CuCl <sub>2</sub>	71.9-82.4	0.54-0.61	646	53.7	401	105	0.78
(LiCuCl <sub>3</sub> ) <sup>†</sup>	(120-138)	(0.68-0.78)	(386)*	-	-	174-170	0.98-0.96
K <sub>2</sub> CuCl <sub>3</sub>	160-172	0.65-0.69	243**	-	-	236-205	0.95-0.83
KCuCl <sub>3</sub>	130-144	0.62-0.69	365	-	-	179	0.86
K <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub>	212-229	0.75-0.81	333**	-	-	252	0.89
CuO	42.2-59.4	0.53-0.75	(1230)	49.0	616	67	0.84
Cu <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub>	108-129	0.50-0.60	(682)**	-	-	-	-
K <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> OCl <sub>10</sub>	466-542	0.60-0.69	(503)**	-	-	-	-
Cu(OH)Cl	77.1-	0.66-	-*	-	-	-	-

die Werte sind für die niedrigste (zuerst) und für die höchste Temperatur entsprechend angegeben

† - unter Schmelztemperatur ist extrapoliert

‡ - Existenz ist fraglich

\* - zersetzt sich bei niedrigerer Temperatur

\*\* - schmilzt inkongruent, Zersetzungs- und Schmelztemperatur

() - fraglich

## A.6 Chemikalien

### Chemikalien mit Herstellerzertifikat

In Tabelle A(T).34 sind die Substanzen mit entsprechendem Reinheitsgrad und Hersteller angegeben.

Tabelle A(T).34: Verzeichnis der verwendeten festen und flüssigen Chemikalien mit vereinheitlichten Herstellerzertifikat

Substanz	Hersteller	Reinheit
$\text{AlCl}_3$	BASF (Ludwigshafen)	rein
$\text{CaC}_2\text{O}_4$	Merck	rein
$\text{CuCl}$ (hellgrün)	VEB Laborchemie APOLDA (DDR)	zur Analyse
$\text{CuCl}$ (grün)	ROTH	$\geq 97\%$
$\text{CuCl}$ (grün)	FERAK(DDR)	zur Analyse
$\text{CuCl}$ (dunkelgrau)	ROTH	$\geq 97\%$
$\text{CuCl}_2$	Alfa Aesar	$\geq 98\%$
$\text{CuCl}_2$	Acros Organics	99%
$\text{CuO}$ (Körnchen)	REACHim (DDR)	rein
$\text{HCl}$ (wäss. Lösung)		tech. 38%
$\text{KCl}$	VEB Laborchemie APOLDA (DDR)	zur Analyse
$\text{LaCl}_3$	Alfa Aesar	99,9%
$\text{LiCl}$	Alfa Aesar	$\geq 98\%$
$\text{NaCl}$	Merck	99,5%
$\text{ZnCl}_2$	Alfa Aesar	$\geq 98\%$

Vor der Verwendung der Reagenzien wurden die Salze in einigen Fällen, um sie zu trocknen oder zu reinigen, speziell behandelt.

### Präparation von $\text{CuCl}$ und $\text{CuO}$

**$\text{CuCl}$ :** Für die Herstellung einer farblosen reinen  $\text{CuCl}$ -Schmelze nach [CB89] war eine mehrstündige Reduktion von  $\text{CuCl}_2$  in Gegenwart von metallischem Kupfer in Inertatmosphäre notwendig. Um ein weißes Kupfer(I)-chlorid schneller herzustellen, wurde das mit Salzsäure gewaschene [KA74], weiße Kupfer(I)-chlorid in einer geschlossenen Zelle bei 450 °C unter Vakuum behandelt. Dabei wurden zugleich die Reste von  $\text{CuCl}_2$ , das sich bei der Zersetzung des  $\text{CuCl}$ -begleitenden Hydroxidchlorids  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  bildete, entfernt. In einer Stunde unter solchen Bedingungen bildete sich aus einer schwarzen  $\text{CuCl}$ -Schmelze eine farblose oder leicht-gelbliche Flüssigkeit.

**$\text{CuO}$ :** Kupfer(II)-oxid wurde nach der Methode von [KA74] präpariert. Nach der Reaktion zwischen  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{NaOH}$  in wässriger Lösung wurde der feuchte Niederschlag weiter bei 200 °C unter Luftatmosphäre getrocknet. Das frisch präparierte Kupfer(II)-oxid war nach P-XRD- und Raman-Analyse ohne Verunreinigungen und konnte in verdünnter Salzsäure aufgelöst werden (chemisch aktiv).

## Gase mit Herstellerzertifikat

In Tabelle A(T).35 sind die verwendeten gasförmigen Chemikalien und entsprechende Charakteristiken dargestellt.

Tabelle A(T).35: Verzeichnis der verwendeten Gase mit vereinheitlichten Herstellerzertifikat

Gas	Hersteller	Reinheit
Ar	PRAXAIR	99,999% ( $\text{O}_2 < 2$ , $\text{H}_2\text{O} < 3$ ppm)
$\text{Cl}_2$	Gerling Holz+Co	$\geq 99,8\%$
HCl	BASF (Ludwigshafen)	$\geq 99,8\%$ ( $\text{H}_2\text{O} < 20$ , $\text{Cl}_2 < 5$ ppm)
$\text{N}_2$	PRAXAIR	99,999% ( $\text{O}_2 < 2$ , $\text{H}_2\text{O} < 3$ ppm)
$\text{O}_2$	PRAXAIR	99,5% ( $\text{H}_2\text{O} < 5$ , $\text{N}_2 + \text{Ar} < 5000$ ppm)

Vor der Verwendung wurden die Gase nicht getrocknet.

## A.7 Geräte, Anlagen

### Apparatur zur Untersuchung des Deacon-Prozesses

Die Typenbezeichnung der Standard-Geräte und Einzelteile ist in Tabelle A(T).36 aufgelistet.

### Ramanspektroskopische Messung

1. innoRam-532H von Polytec mit Industriesonde BAC101-532 (Saphirkugellinse, Arbeitsabstand 20 mm). Anregung 532 nm. Laserleistung 50 mW (max). Spektralbereich 65 - 3250  $\text{cm}^{-1}$ . Spektrale Auflösung 2.0  $\text{cm}^{-1}$
2. RFS 100/S von Bruker RamanScope. Anregung 1064 nm. Laserleistung 1500 mW (max). Spektralbereich 50 - 3600  $\text{cm}^{-1}$

Tabelle A(T').36: Standard-Geräte und Einzelteile der Apparatur

Bezeichnung	Typ, Hersteller	Bemerkung
Temperatur-Regler	CN77000, Omega	K-Temperaturfüler mit Auflösung 0.1 K
Temperaturmessgerät	a) PCE-T390, PCE Group	Pt-100/K-Temperaturfüler mit Auflösung 0.1 K (-200...+850 °C)
	b) P-750, Dostmann	mit dem Herstellerprüfzertifikat (-70 ...+450 °C). Pt-100 Temperaturfüler mit Genauigkeit 0.03 K (-70 ... +200 °C)
Massedurchfluss-Regler für Gase	a) EL-Flow, Bronkhorst	mit dem Herstellerprüfzertifikat. Messbereich 0 ... 110 ... (1000) L <sub>25°C</sub> /h. Genauigkeit bis 0.5% rel. (0.6 %). Einstellungsgeschwindigkeit des Gasstromes ist ca. 10 s. Das Steuersystem für
	b) LOW-ΔP-Flow, Bronkhorst	Durchfluss-Regler E-7000
NIR-Spektrometer	getSpec NIR 0117 basic, getSpec	Spektralbereich 190...1100 nm. Integrationszeit <12 ms. Lichtquelle getLight 3091 SET mit Wellenlänge 360...2000 nm
UVVIS Spektrometer	UV-VIS Specord S100, Anal. Jena	Spektralbereich 900...1700 nm. Integrationszeit <6 ms
Durchflußküvette	34-Q-100, Starna	Zylindrische Küvette, Schichtdicke 100 mm, (Spectrosil Q)
Überdruckventil	Rettberg	ab 0.1 bar Überdruck
Quarzglas-Reaktor	Hellbach-Glas	Reaktor Re <sub>1</sub> mit ø 32 mm, Lg. 280 mm, V <sub>abs.</sub> 190 mL (Einsätze - Spirale, Fritte); Re <sub>2</sub> : ø 32 mm, Lg. 360 mm, V <sub>abs.</sub> 270 mL (Fritte); Re <sub>3</sub> : ø 82 mm, Lg. 360 mm, V <sub>abs.</sub> 1800 mL (Fritte)
Einsatz-Spirale	Hellbach-Glas	helixförmiges Quarzglas-Röhrchen (Lg. 500 mm, Innendurchmesser ø 3.8 mm)
Einsatz-Fritte	Hellbach-Glas	F <sub>k</sub> ø 23 mm, H 3 mm; F <sub>m</sub> ø 41 mm, H 4 mm; F <sub>g</sub> ø 65 mm, H 4 mm. Quarzglas, Porenweite 40...100 µm, F <sub>V</sub> 75...100 cm <sup>2</sup> /mL <sub>Fritte</sub> , bis 20 % Porenvolumen

## Röntgenpulverdiffraktometrie

D5000 von Siemens CuK $\alpha$ -Strahlung

## Thermische Analyse, Differenzthermoanalyse und Differenzthermogravimetrie

TG/DTA 220 Seiko Instruments. Messbedingungen: Temperatur bis 1000 °C; Heizrate 5 K/min; Argon- oder Sauerstoff-Strom 400 mL/min; Platin-Tiegel

## Druckmessgerät

C900 Piezoresistiver Drucksensor P3251S072006 von Tecsia mit dem Herstellerprüfzertifikat. Messbereich 0...2.5 bar abs. Genauigkeit  $\pm 0.05$  % relativ. Arbeitstemperatur 0...80 °C

## Sonstige Geräte

1. Vakuumpumpe P6D von Saskia, Labovac. Endpartialdruck  $1.5 \cdot 10^{-4}$  bar. Saugvermögen 5 m<sup>3</sup>/h
2. Küvette UV-Quarzglas Spectrosil<sup>®</sup> Q mit Deckel und Bohrung  $\varnothing$  2.5 mm

## A.8 Methode zur titrimetrischen Bestimmung von Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>+2</sup> und CuO

Die Analyse der Proben, die einwertiges Kupfer enthielten, wurde mit einer Bürette unter Argon-Atmosphäre zur Verhinderung der Oxidation durch Luftsauerstoff durchgeführt.

Der CuO-Gehalt wurde mittels der Säure-Base-Rücktitration mit Methylorange bestimmt. Durchschnittlich wurde für 0.2 g Probe (erstarrte Schmelze, die nicht mehr als 0.5 mmol CuO hat) bis 20 mL Wasser (einschließlich 10 mL 0.1 mol/L Salzsäure, 0.05 mol/L Natronlauge und Spülwasser) verwendet. Bei 25 °C löst sich in Wasser bis 0.25 mmol/L Sauerstoff [Wil12]. Dies kann zu einem Bestimmungsfehler von ungefähr 0.3 mol % (bezogen auf CuO) führen. Bei der Titration in einer nicht geschlossenen Apparatur würde eine schnelle Verschiebung des Äquivalenzpunktes in der 5...10 minutigen Analyse einen Fehler von bis zu 10 mol % auf CuO verursachen.

Die Gehalte von Cu<sup>+</sup> und Cu<sup>+2</sup> wurden mittels Standardmethoden der Titration unter dem Überschuss von Fe<sup>+3</sup> mit Kaliumpermanganat und in der konzentrierteren KCl-Lösung mit Natriumthiosulfat entsprechend bestimmt.

## A.9 Berechnete Chlor- und Sauerstoffpartialdrücke für (Alk-Cl)-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelzen

Die nach dem Modell berechneten Chlor- und Sauerstoffpartialdrücke über den kupferchlorid-haltigen Schmelzen sind in Abbildungen A(F).14, A(F).15, A(F).16, A(F).17, A(F).18 und A(F).19 als Isolinien dargestellt.

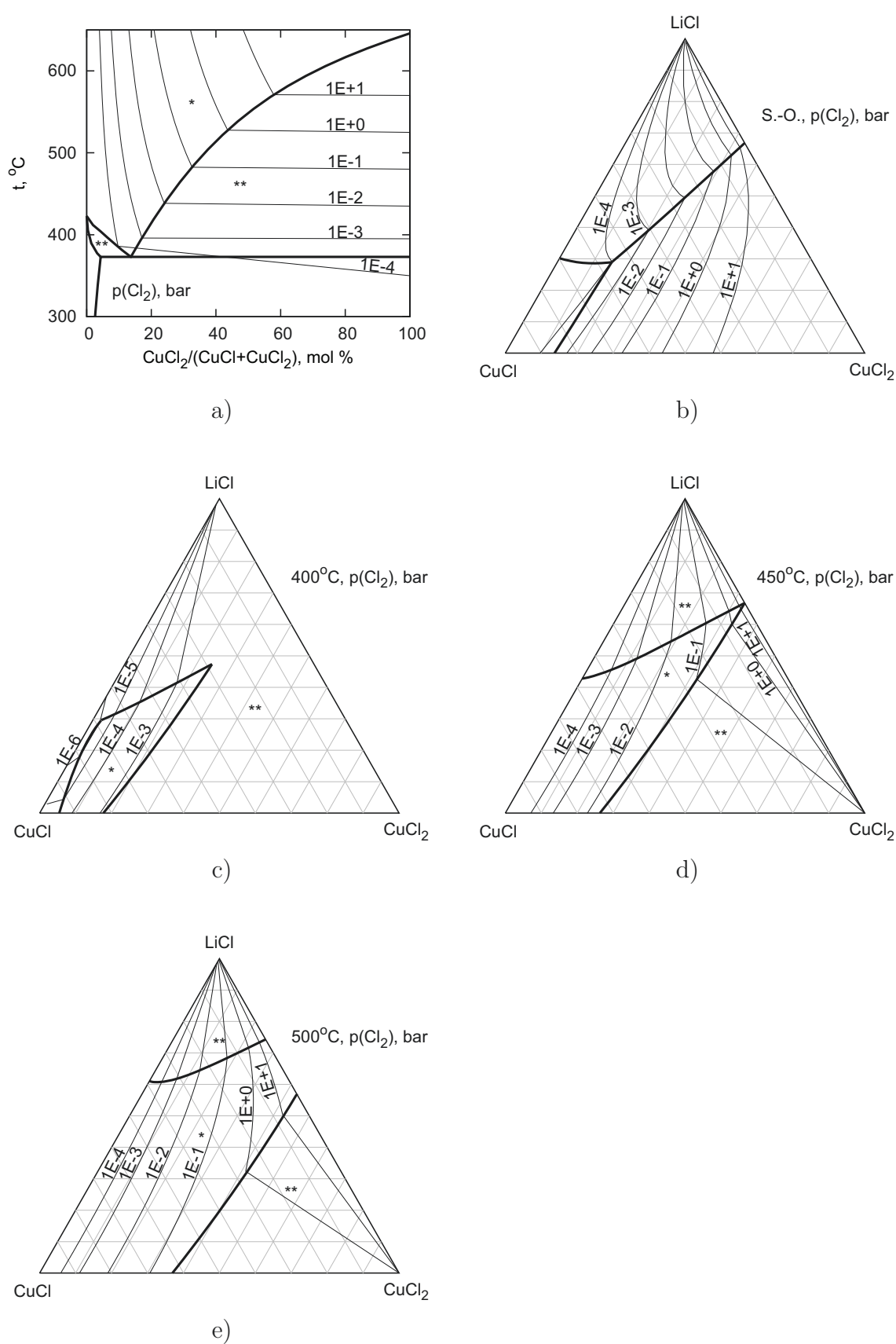


Abbildung A(F).14: Nach dem Modell berechnete Chlorpartialdrücke über den Systemen CuCl-CuCl<sub>2</sub> und LiCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>  
 dicke Linien - Phasengrenzlinien, dünne Linien - Chlorpartialdrücke, S.-O. - Schmelzenoberfläche, \* - Schmelze, \*\* - Schmelze + Feststoffe, Dreieckskoordinaten - Gibbs-Dreieck mol %  
 $p(\text{Cl}_2)$  max 10 bar

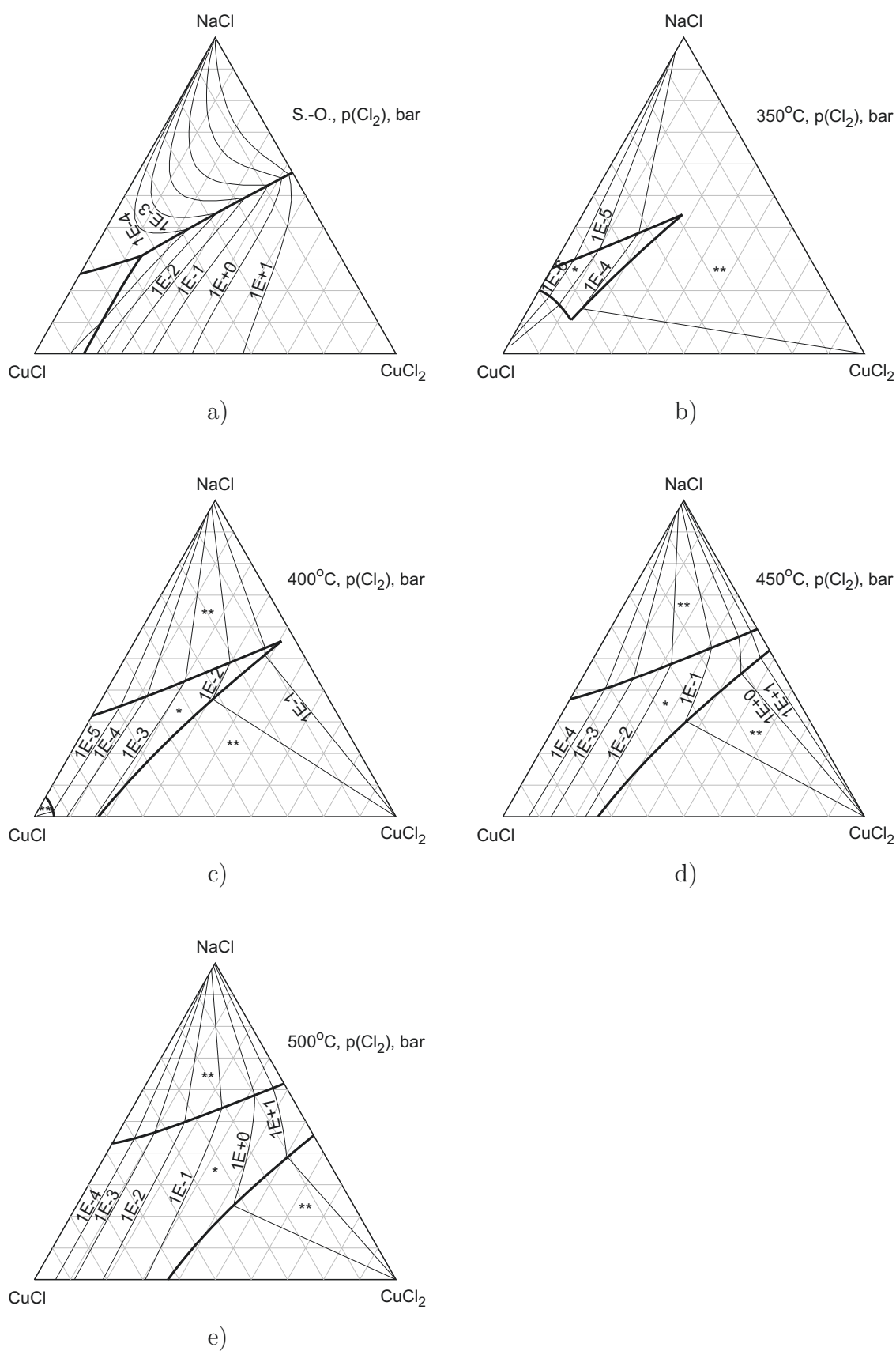


Abbildung A(F).15: Nach dem Modell berechnete Chlorpartialdrücke über dem System NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>  
 dicke Linien - Phasengrenzlinien, dünne Linien - Chlorpartialdrücke, S.-O. - Schmelzenoberfläche, \* - Schmelze, \*\* - Schmelze + Feststoffe, Dreieckskoordinaten - Gibbs-Dreieck mol %  
 $p(\text{Cl}_2)$  max 10 bar

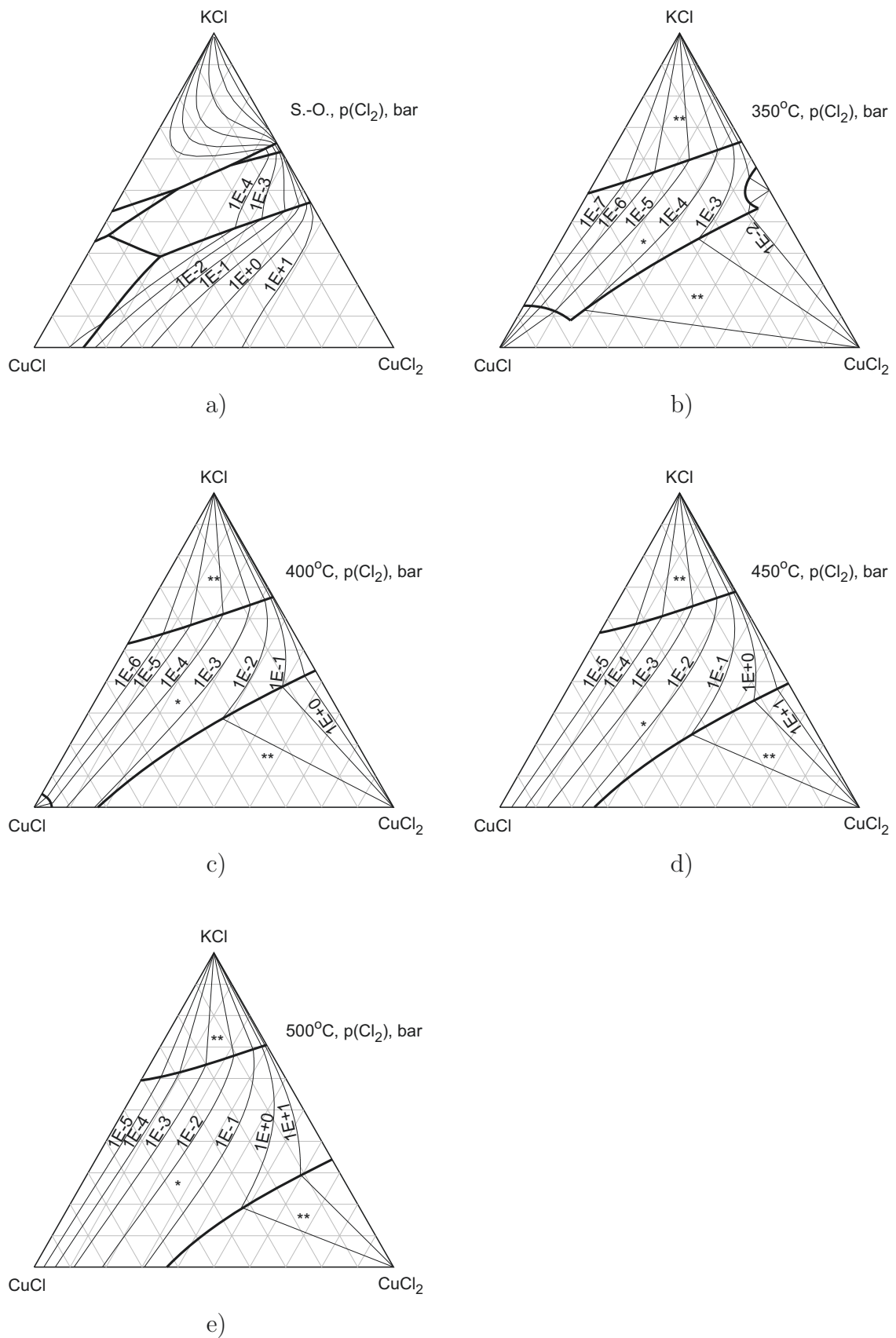


Abbildung A(F).16: Nach dem Modell berechnete Chlorpartialdrücke über dem System KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>  
 dicke Linien - Phasengrenzlinien, dünne Linien - Chlorpartialdrücke, S.-O. - Schmelzenoberfläche, \* - Schmelze, \*\* - Schmelze + Feststoffe, Dreieckskoordinaten - Gibbs-Dreieck mol %  
 p(Cl<sub>2</sub>) max 10 bar



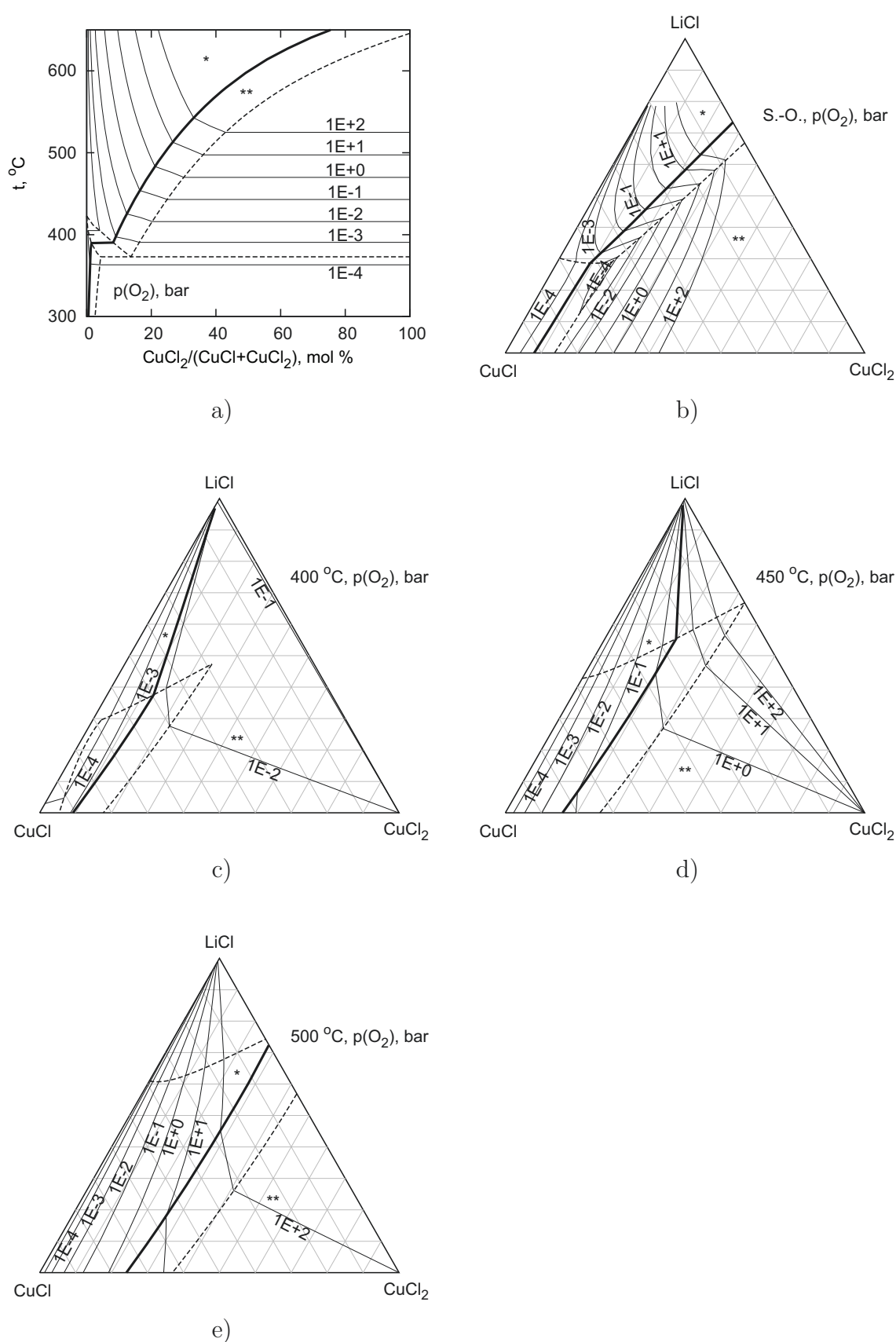


Abbildung A(F).17: Nach dem Modell berechnete Sauerstoffpartialdrücke über den Systemen CuCl-CuCl<sub>2</sub> und LiCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> in Anwesenheit von stabilen Oxidverbindungen dicke Linien - Phasengrenzlinien CuO/Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>, dünne Linien - Sauerstoffpartialdrücke, unterbrochene Linien - Phasengrenzlinien wie im oxid-freien System, S.-O. - Schmelzenoberfläche, \* - CuO, \*\* - Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>, Dreieckskoordinaten - Gibbs-Dreieck mol %. p(O<sub>2</sub>) max 100 bar, Rechnung erfolgte bis 550 °C

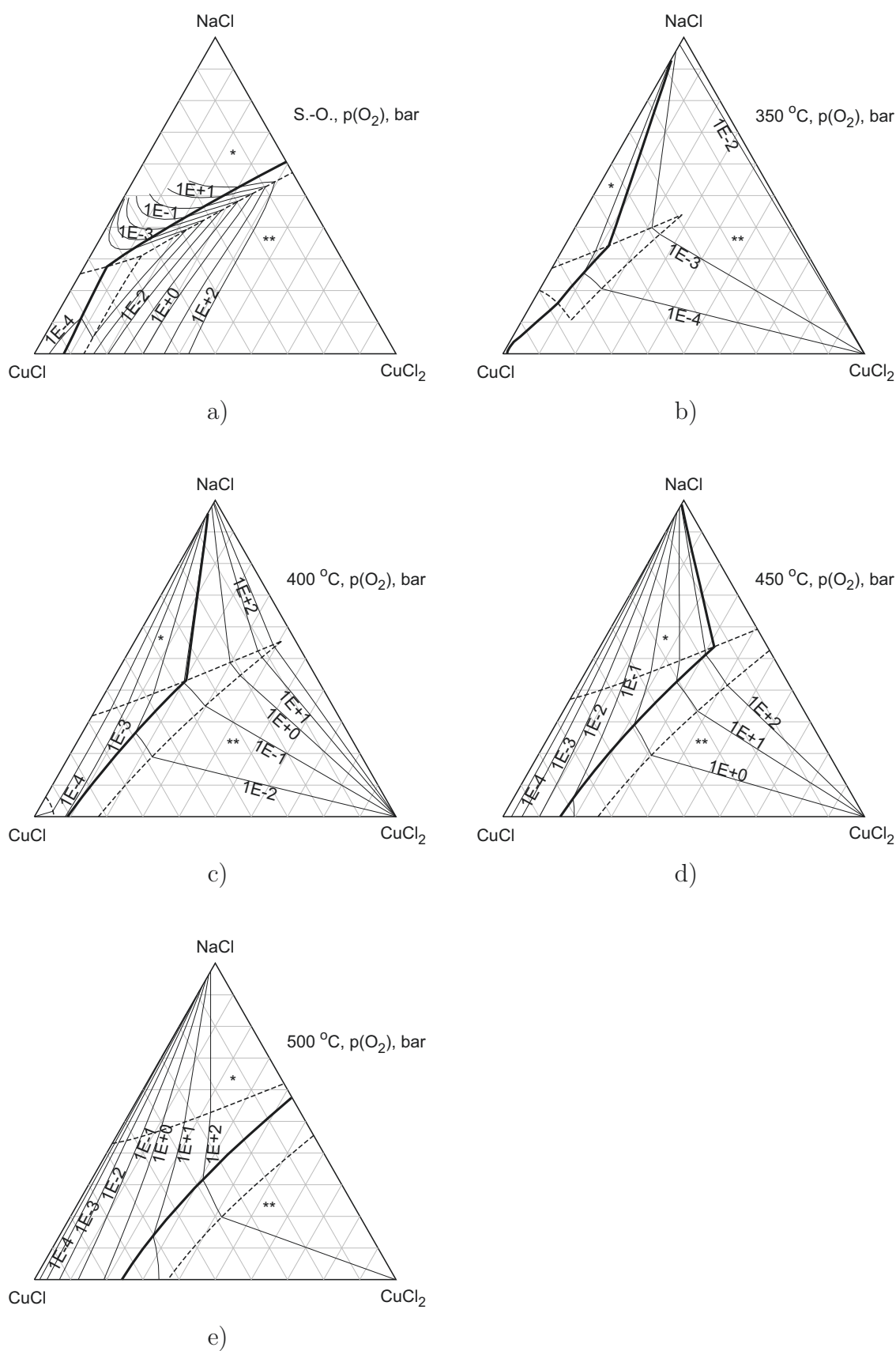


Abbildung A(F).18: Nach dem Modell berechnete Sauerstoffpartialdrücke über dem System NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> in Anwesenheit von stabilen Oxidverbindungen  
 dicke Linien - Phasengrenzlinien CuO/Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>, dünne Lilien - Sauerstoffpartialdrücke, unterbrochene Lilien - Phasengrenzlinien wie im oxid-freien System, S.-O. - Schmelzenoberfläche, \* - CuO, \*\* - Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>, Dreieckskoordinaten - Gibbs-Dreieck mol %. p(O<sub>2</sub>) max 100 bar, Rechnung erfolgte bis 550 °C

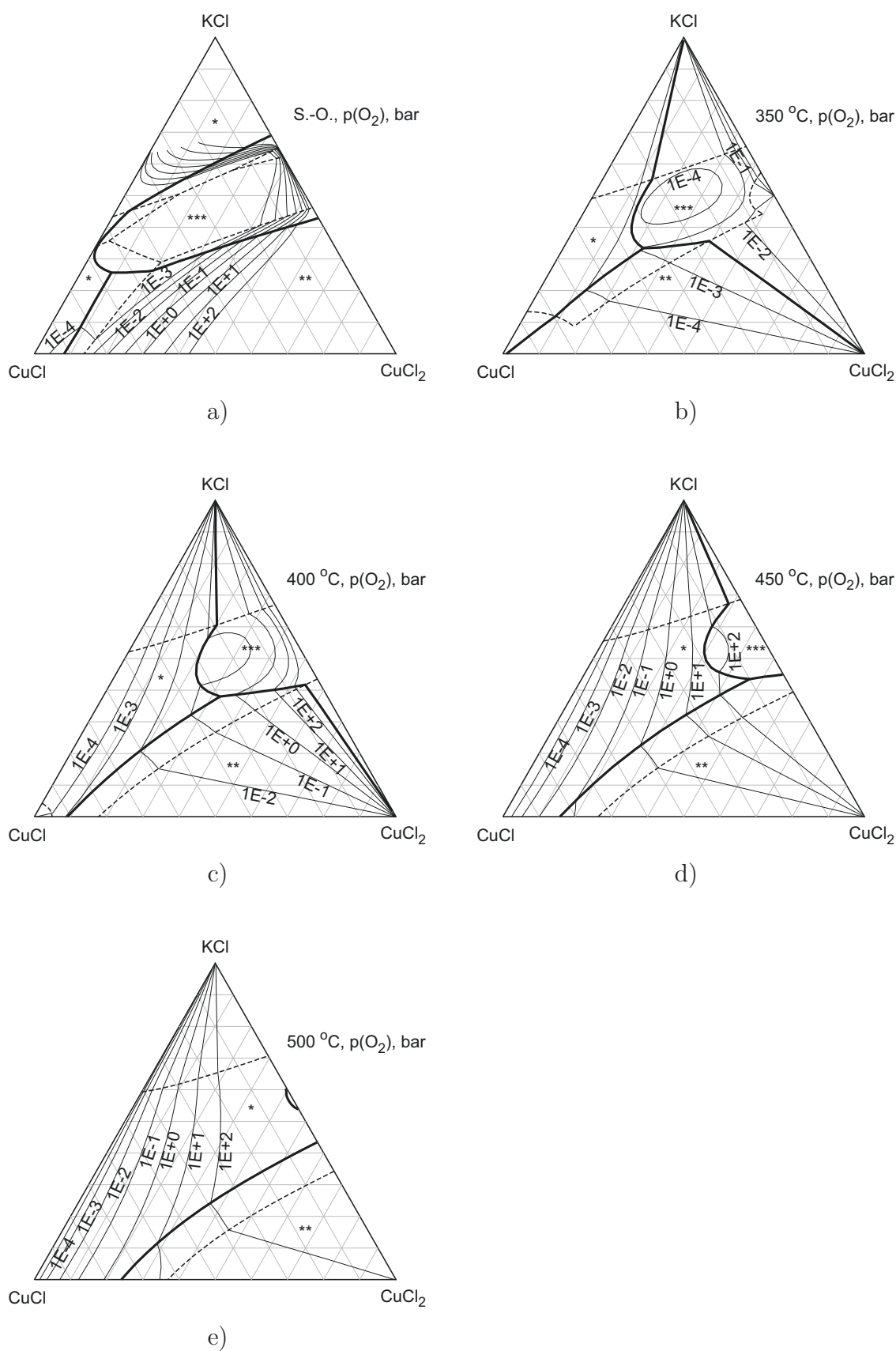


Abbildung A(F).19: Nach dem Modell berechnete Sauerstoffpartialdrücke über dem System KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> in Anwesenheit von stabilen Oxidverbindungen  
 dicke Linien - Phasengrenzlinien CuO/Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>, dünne Linien - Sauerstoffpartialdrücke, unterbrochene Linien - Phasengrenzlinien wie im oxid-freien System, S.-O. - Schmelzenoberfläche, \* - CuO, \*\* - Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>, \*\*\* - K<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub>, Dreieckskoordinaten - Gibbs-Dreieck mol %.  $p(\text{O}_2)$  max 100 bar, Rechnung erfolgte bis 550 °C

## A.10 Berechnete Aktivitäten der geschmolzenen Kupferchloride in (Alk-Cl)-CuCl-CuCl<sub>2</sub>-Schmelzen

Die nach dem Modell berechneten CuCl- und CuCl<sub>2</sub>-Aktivitäten in den kupferchloridhaltigen Schmelzen sind in Abbildungen A(F).20, A(F).21, A(F).22 und A(F).23 als Isolinien dargestellt.

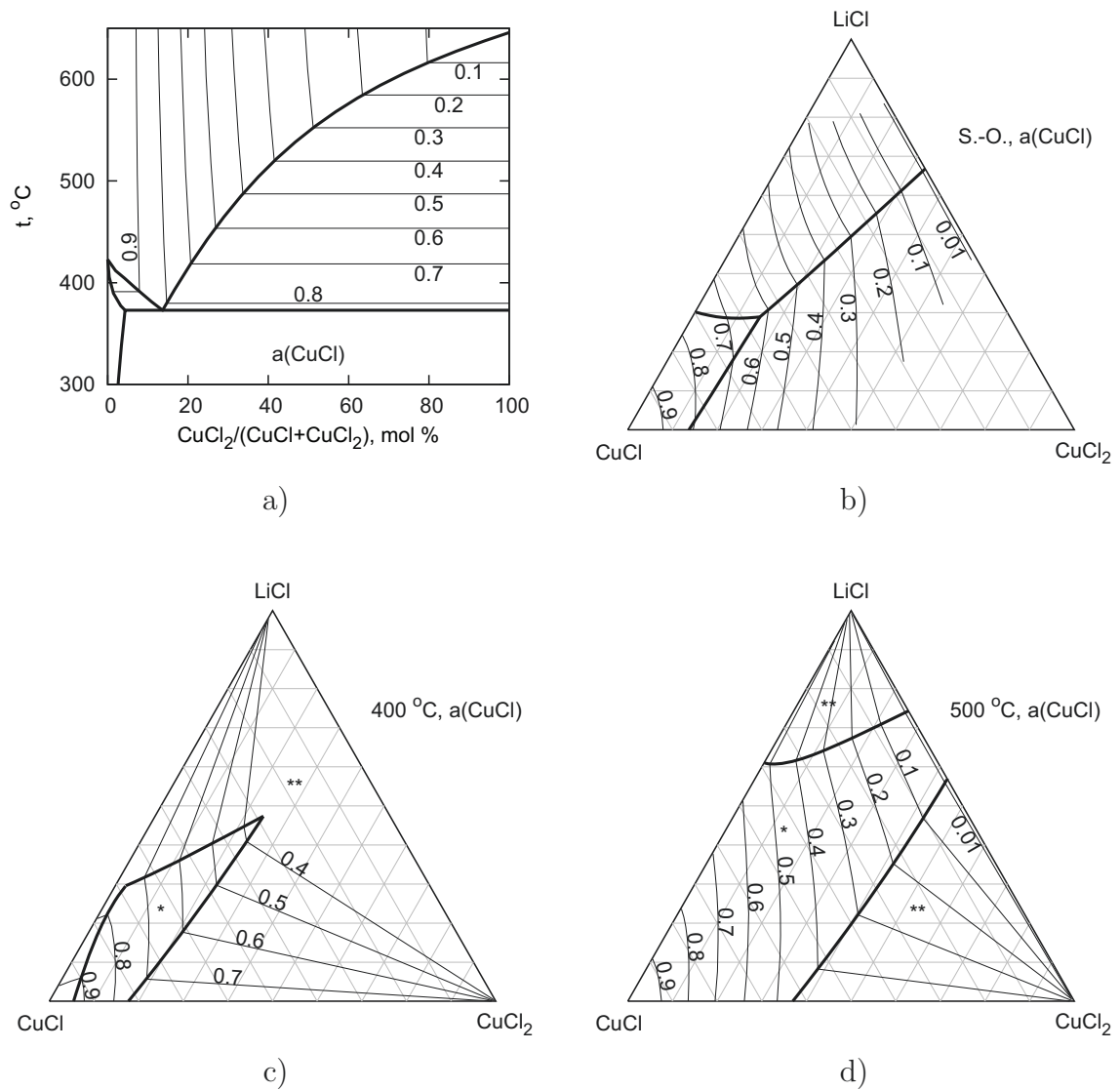


Abbildung A(F).20: Nach dem Modell berechnete CuCl-Aktivität in den Schmelzen  $\text{CuCl}-\text{CuCl}_2$  und  $\text{LiCl}-\text{CuCl}-\text{CuCl}_2$   
 dicke Linien - Phasengrenzlinien, dünne Linien - CuCl-Aktivität, S.-O. - Schmelzenoberfläche, Dreieckskoordinaten - Gibbs-Dreieck mol %  
 $P = 1 \text{ bar}$ , Rechnung erfolgte bis  $550^\circ\text{C}$

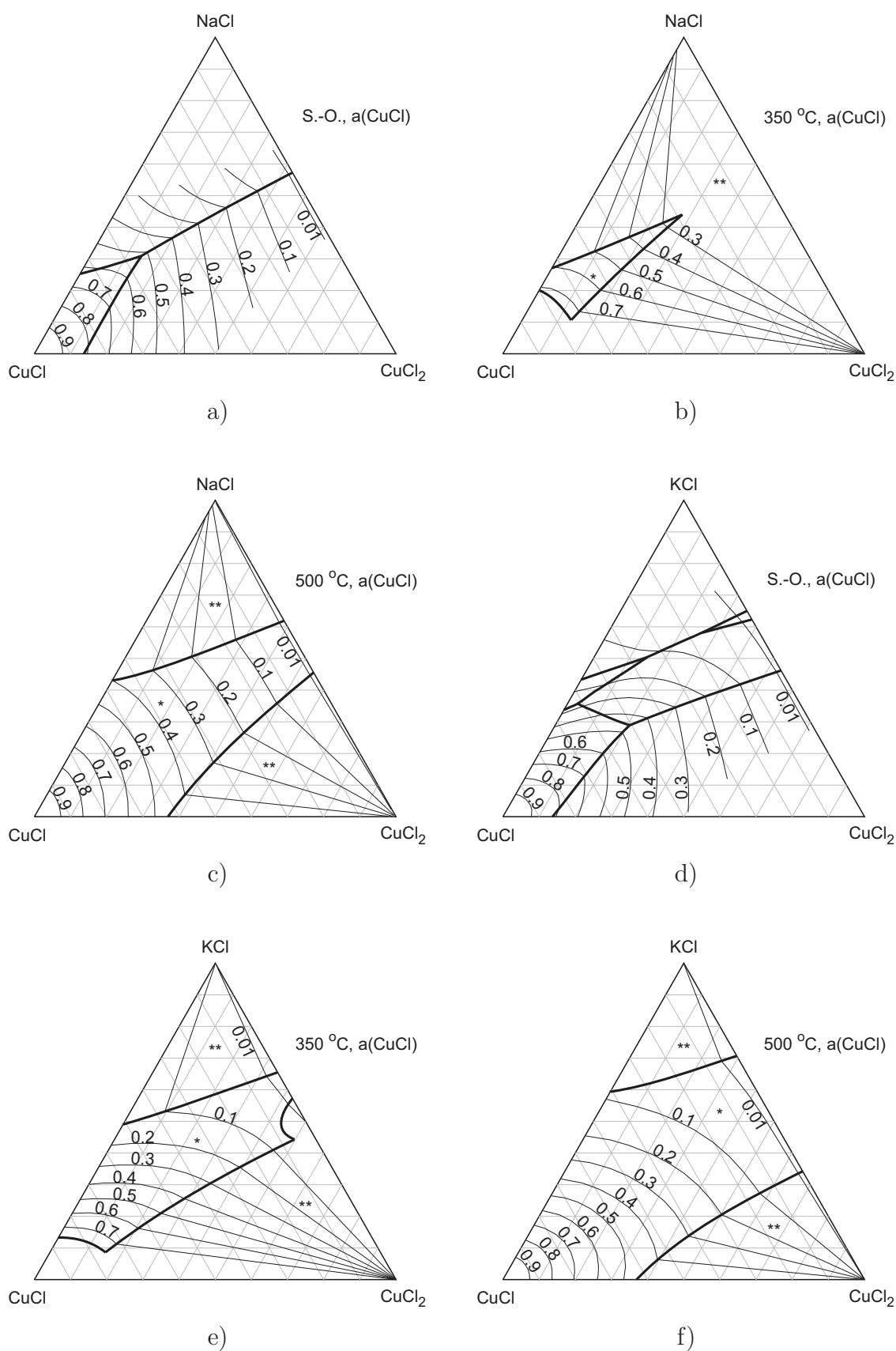
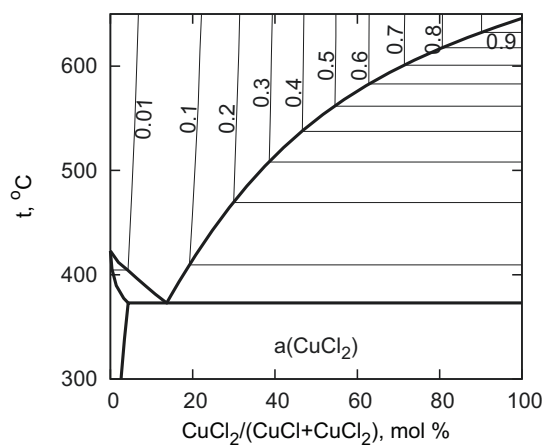
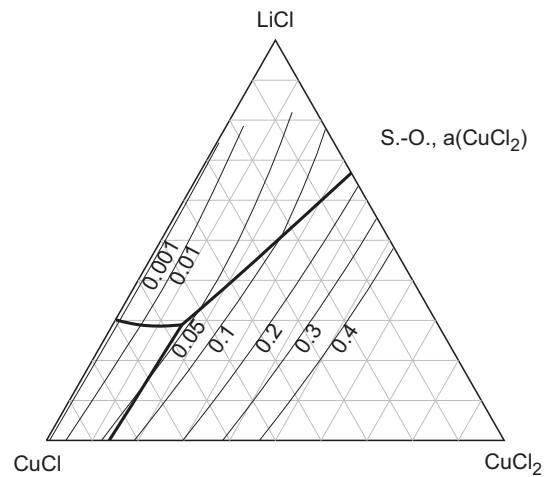


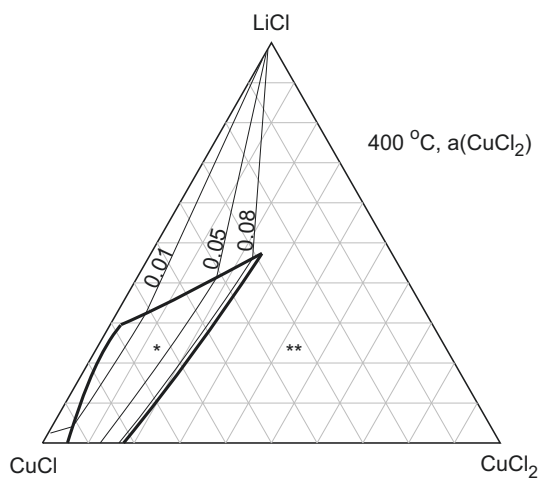
Abbildung A(F).21: Nach dem Modell berechnete CuCl-Aktivität in den Schmelzen NaCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub> und KCl-CuCl-CuCl<sub>2</sub>  
 dicke Linien - Phasengrenzlinien, dünne Linien - CuCl-Aktivität, S.-O. - Schmelzenoberfläche, Dreieckskoordinaten - Gibbs-Dreieck mol %  
 P = 1 bar, Rechnung erfolgte bis 550 °C



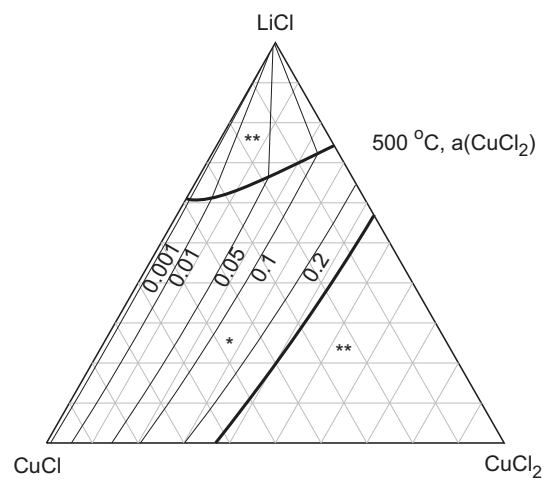
a)



b)



c)



d)

Abbildung A(F).22: Nach dem Modell berechnete  $\text{CuCl}_2$ -Aktivität in den Schmelzen  $\text{CuCl-CuCl}_2$  und  $\text{LiCl-CuCl-CuCl}_2$

dicke Linien - Phasengrenzlinien, dünne Linien -  $\text{CuCl}_2$ -Aktivität, S.-O. - Schmelzenoberfläche, Dreieckskoordinaten - Gibbs-Dreieck mol %

$P = 1 \text{ bar}$ , Rechnung erfolgte bis  $550 \text{ °C}$

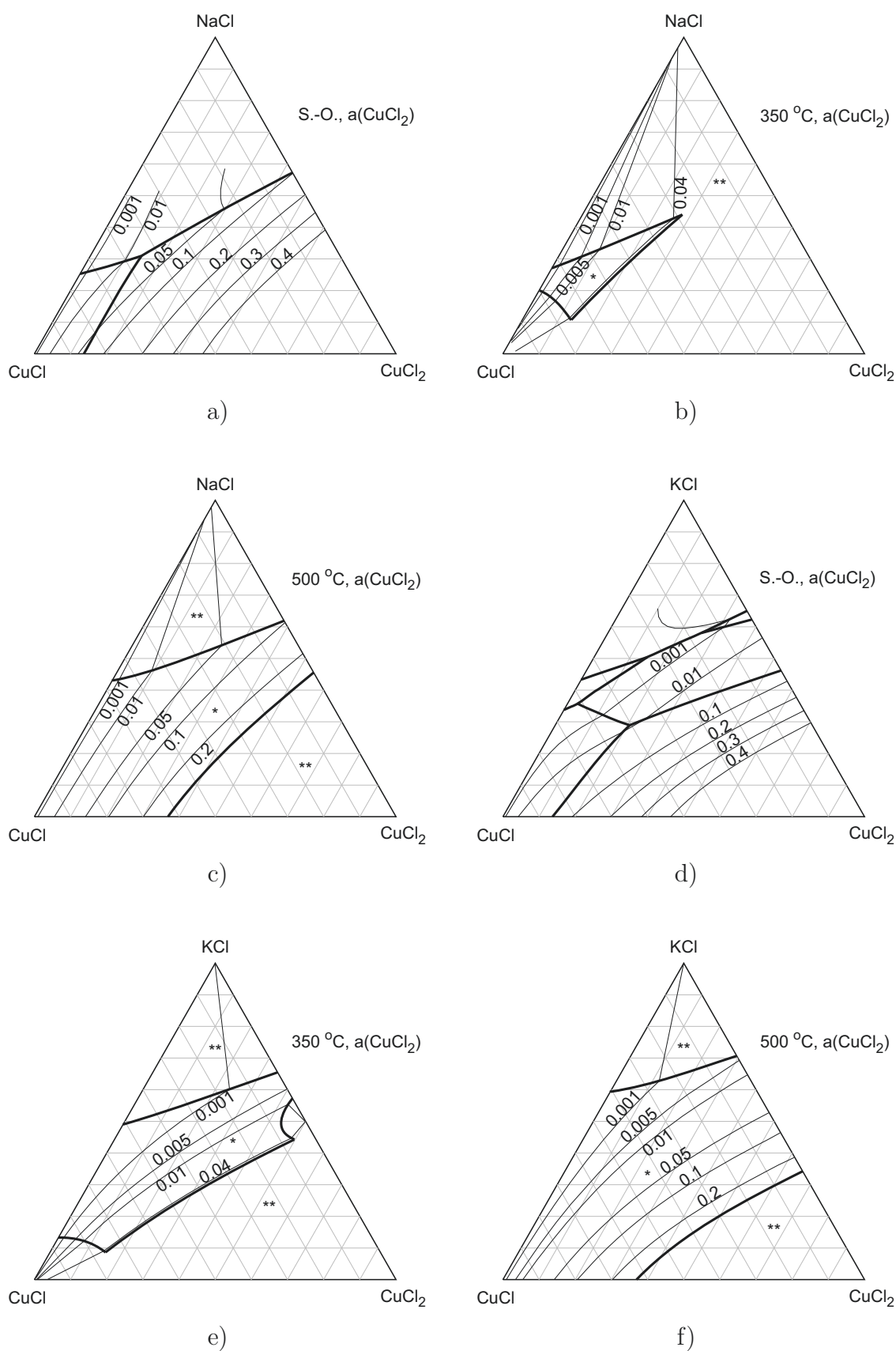


Abbildung A(F).23: Nach dem Modell berechnete  $\text{CuCl}_2$ -Aktivität in den Schmelzen  $\text{NaCl-CuCl-CuCl}_2$  und  $\text{KCl-CuCl-CuCl}_2$   
 dicke Linien - Phasengrenzlinien, dünne Linien -  $\text{CuCl}_2$ -Aktivität, S.-O. - Schmelzenoberfläche, Dreieckskoordinaten - Gibbs-Dreieck mol %  
 P = 1 bar, Rechnung erfolgte bis 550 °C